

Drd. Alexandra – Camelia JOIȚA

**DEFECTE PARAMAGNETICE ÎN SEMICONDUCTORI
CRISTALINI ÎN CÂMPURI DE RADIAȚII**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific

Prof. Dr. Sergiu Vasile NISTOR

București
2023

INVITAȚIE

.....

Vă invităm să participați, ora
în al Facultății de Fizică, Universitatea din București,
la susținerea publică a Tezei de doctorat intitulată:

DEFECTE PARAMAGNETICE ÎN SEMICONDUCTORI CRISTALINI ÎN CÂMPURI DE RADIĂȚII

elaborată de domnișoara:

Alexandra – Camelia JOIȚA

în vederea obținerii titlului de Doctor în fizică.

Comisia de doctorat este formată din:

Președinte:	<i>Prof. Univ. Dr. Ș. Antohe</i>	Facultatea de Fizică, Universitatea din București
Conducător Științific	<i>Prof. Dr. Sergiu Vasile Nistor</i>	Facultatea de Fizica, Universitatea din București
Membri	<i>CS II Dr. Mariana Ștefan</i>	Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor
	<i>CS I Dr. Rodica Plugaru</i>	Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Microtehnologie
	<i>Prof. Univ. Dr. Marius Enachescu</i>	Universitatea Politehnica, București

Mulțumiri

Mulțumirile mele pline de respect și recunoștință se îndreaptă către domnul Prof. Dr. Sergiu Vasile Nistor, conducătorul științific al prezentei lucrări de doctorat, pentru îndrumarea științifică permanentă, pentru sfaturile utile și răbdarea cu care m-a călăuzit în toată activitatea mea de cercetare de când m-am angajat în institut. Îi mulțumesc pentru încrederea acordată și cadrul profesional excepțional pe care mi l-a oferit pentru a mă forma ca cercetător. Îi mulțumesc pentru toate sfaturile utile care mi-au permis o bună redactare a tezei de doctorat și pentru colaborarea constantă pe întreaga perioadă a studiilor universitare de doctorat. Îi mulțumesc pentru tot sprijinul științific și moral acordat în toți acești ani.

Doresc să adresez sincere mulțumiri comisiei de doctorat formată din doamna Dr. Mariana Ștefan, doamna Dr. Rodica Plugaru și domnul Prof. Dr. Marius Enăchescu pentru răbdarea de a parcurge și a evalua această lucrare.

Mulțumesc doamnei Dr. Ioana Pintilie pentru facilitarea accesului la probele de siliciu iradiat, fără de care nu s-ar fi putut realiza studiul de cercetare din prezenta teză de doctorat.

Mulțumesc colegului tehnician Dan Zernescu pentru tot ajutorul acordat în realizarea experimentelor.

Sunt profund recunoscătoare și aduc calde mulțumiri tuturor colegilor din laboratorul „Structuri atomice și defecte în materiale avansate”, CS I Dr. C. Ghica, CS I Dr. L.C. Nistor, CS II Dr. D. Ghica, CS II Dr. M. Ștefan, CS III Dr. R. F. Negrea, CS III Dr. I. D. Kuncser, CS III Dr. A. C. Kuncser, CS II Dr. A. Malaroiu, CS Dr. I. F. Mercioniu, Ing. Ș. Bulat, CS III Dr. A. M. Vlaicu, ACS C. G. Mihalcea, ACS A. Iacoban, ACS C. Istrate, ACS C. Radu, Teh. D. Radu, Teh. V. Florescu, Teh. I. Anton, pentru atmosfera prietenoasă pe care au reușit să o creeze și pentru căldura cu care m-au primit și m-au facut să mă simt parte din grup. Le mulțumesc pentru sprijinul acordat și pentru încurajările și sfaturile oferite pe parcursul acestor ani.

Mulțumirile mele sincere se îndreaptă către prietenii apropiați care au fost constant alături de mine în toată această perioadă: Andreea, Ruxi, Mihail, Oana (Sis), Claudia. Sunteți cei mai buni prieteni pe care i-aș fi putut avea.

Mulțumesc prietenului special, Sabin B., pentru timpul oferit, prezența caldă și pentru toate recomandările și discuțiile relaxante.

Mulțumesc din suflet părinților, Camelia și Romel, bunicilor, Maria și Costel, și familiei formate din Crina, Mihai, Silviu, Paula, Antonia, Alex pentru susținerea constantă și afecțiunea oferită. Le sunt recunoscătoare pentru toate sacrificiile făcute pentru mine și pentru toată înțelegerea de care au dat dovadă în tot acest timp.



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Fizică
Școala Doctorală de Fizică

Alexandra – Camelia JOIȚA

**DEFECTE PARAMAGNETICE ÎN SEMICONDUCTORI
CRISTALINI ÎN CÂMPURI DE RADIAȚII**

Teză de doctorat

Conducător științific
Prof Dr. Sergiu Vasile NISTOR

București
2023

Cuprinsul rezumatului tezei de doctorat

Cuprinsul tezei de doctorat	11
Introducere	11
Prezentarea sintetică a capitolelor tezei de doctorat	15
Contribuții originale	17
Capitolul 4. Studiul RES al defectelor paramagnetice punctuale produse prin iradiere (DPPI) cu fluențe mari de electroni de 3.5 MeV și 27 MeV în probe de siliciu crescut prin metoda topirii zonale, de tip n (STFZ), precum și în probe dopate cu oxigen (DOFZ). Probe iradiate și ulterior tratate termic	17
Bibliografie Capitolul 4	25
Capitolul 5. Producția și proprietățile DPPI produse prin iradiere cu electroni de 27 MeV în siliciu STFZ de tip n și „îmbătrânit” timp de 3.5 ani la 250 K	29
Bibliografie Capitolul 5	37
Concluzii generale	41
Lista publicațiilor elaborate pe perioada tezei de doctorat	45

Cuprinsul tezei de doctorat

Listă tabele	3
Listă figuri	5
Listă abrevieri	7
Capitolul 1. Introducere	9
Capitolul 2. Spectroscopia de rezonanță electronică de spin. Noțiuni introductive	13
2.1. Spinul electronic	16
2.2. Spinul electronic în câmp magnetic (Efectul Zeeman electronic)	17
2.3. Efectul câmpurilor magnetice	19
2.4. Observarea rezonanței magnetice electronice	19
2.5. Spinul electronic în atomi și molecule	20
2.6. Interacția hiperfină nucleară	22
2.7. Metode experimentale de bază în rezonanța electronică de spin în undă continuă (CW)	26
2.8. Alegerea condițiilor experimentale	27
Bibliografie Capitolul 2	28
Capitolul 3. Defecte punctuale în material	29
3.1. Metode de producere a defectelor punctuale în solide	31
3.2. Defecte punctuale în materiale semiconductoare	32
3.3. Defecte punctuale de bază în siliciu	33
Bibliografie Capitolul 3	42
Capitolul 4. Studiul RES al defectelor paramagnetice punctuale produse prin iradiere (DPPI) cu fluențe mari de electroni de 3.5 MeV și 27 MeV în probe de siliciu crescut prin metoda topirii zonale, de tip n (STFZ), precum și în probe de siliciu dopate cu oxigen (DOFZ). Probe iradiate și ulterior tratate termic	45
4.1. Detalii experimentale	47
4.1.1. Prepararea și iradierea cu fascicule de electroni energici a siliciului	47
4.1.2. Metodologia RES. Iluminarea „ <i>in situ</i> ” la temperaturi joase cu lumină laser – montaj experimental	48
4.2. Rezultatele măsurătorilor RES	53
4.2.1. Analiza spectrelor RES ale probelor STFZ și DOFZ iradiate cu electroni de 3.5 MeV și 27 MeV	54
4.2.2. Analiza spectrelor RES ale probelor STFZ și DOFZ iradiate cu electroni de 3.5 MeV și 27 MeV și supuse tratamentului termic izocron	57

4.2.3. DPPI identificate în probele STFZ și DOFZ iradiate cu electroni de 3.5 MeV și 27 MeV și supuse tratamentului termic izocron. Analiza proprietăților raportate	61
4.3. Discuția rezultatelor	65
Bibliografie Capitolul 4	73
Capitolul 5. Producția și proprietățile DPPI produse prin iradiere cu electroni de 27 MeV în siliciu STFZ de tip n și „îmbătrânit” timp de 3.5 ani la 250 K	77
5.1. Detalii experimentale	77
5.1.1. Pregătirea (iradierea și „îmbătrânirea”) probelor ...	77
5.1.2. Metodologia RES	78
5.2. Rezultatele măsurărilor RES	78
5.2.1. Spectrele RES ale probelor STFZ iradiate cu electroni de 27 MeV și „îmbătrânite” timp de 3.5 ani la $T = 250$ K	78
5.2.2. Producția și transformările induse termic ale DPPI în probele STFZ iradiate cu electroni de 27 MeV și „îmbătrânite” timp de 3.5 ani la 250 K, supuse post-tratamentului termic izocron	83
5.3. Discuția rezultatelor	86
Bibliografie Capitolul 5	93
Capitolul 6. Concluzii generale	95
Capitolul 7. Articole/ publicații cotate ISI. Prezentări la conferințe internaționale	99
Mulțumiri	101

Introducere

Această teză de doctorat are ca **obiectiv principal** determinarea prezenței și structurii atomice ale defectelor punctuale paramagnetice produse prin iradiere în monocristalele de siliciu ultrapur, de tip n, crescut prin metoda topirii zonale. Aceste defecte sunt considerate a fi implicate în degradarea performanțelor detectorilor de urmărire a fasciculului de radiație în acceleratoare de particule, efect observat la doze mărite de radiație.

Cercetarea realizată în cadrul acestei teze de doctorat este importantă în contextul eforturilor de îmbunătățire a performanțelor Marelui Accelerator de Particule de la CERN (Large Hadron Collider – LHC). Îmbunătățirea performanțelor Marelui Accelerator de Particule a fost programată și realizată în vara anului trecut și a atras după sine nevoia de a îmbunătăți performanțele detectorilor de urmărire a fasciculului de radiație emis în timpul experimentelor. Cunoscând defectele de iradiere care pot apărea în elementele de bază ale detectorilor de urmărire la doze mari de radiație se pot optimiza performanțele lor în timp, astfel încât să le fie crescută eficiența practică.

Astfel, **motivația** cercetării realizate în cadrul prezentei teze de doctorat o constituie necesitatea îmbunătățirii performanțelor detectorilor de urmărire a fasciculului de radiație accelerată emis în timpul experimentelor pentru a putea fi capabili să satisfacă performanțele îmbunătățite ale Marelui Accelerator de Particule.

Rezonanța electronică de spin (RES) este una dintre cele mai puternice tehnici experimentale utilizate pentru a studia structura și cinetica defectelor punctuale în solide. Este o metodă analitică versatilă, nedistructivă și neinvazivă. Oferă informații structurale importante, inclusiv informații la scară atomică despre dinamica proceselor fizice, sau chimia acestora, fără a influența procesul în sine. Este capabilă să identifice cu certitudine defectele punctuale. Datorită informației structurale foarte detaliate conținute în spectrul unui defect punctual, acestuia i se poate determina funcția de undă în rețea și se poate obține structura sa microscopică. Structura atomică și structura celulară pot fi identificate din interacțiunile hiperfine.

Tehnicile RES în multifrecvență și multirezonanță au fost folosite intens pentru studierea siliciului monocristalin ajutând la identificarea și caracterizarea unui număr foarte mare de defecte paramagnetice intrinseci sau produse prin iradiere, raportate până acum în literatura de specialitate.

Observând schimbările care se produc în spectrele RES ale defectelor punctuale paramagnetice în timpul proceselor de tratament termic izocron sau izoterm ulterior iradierii, tehnica RES oferă și informații cantitative despre transformările induse termic în concentrația și structura defectelor punctuale paramagnetice produse prin iradiere, informații esențiale în înțelegerea mecanismelor de transformare.

Majoritatea informațiilor referitoare la proprietățile de transformare observate în urma tratamentului termic al defectelor punctuale (paramagnetice) produse prin iradiere în probele de siliciu pe care le-am investigat în cadrul acestei teze de doctorat a fost obținută din experimentele de tratament termic la temperaturi mai mari decât temperatura uzuală de producere a lor în detectorii de urmărire a radiației din accelerator, și anume, temperatura camerei (RT). De altfel, stabilitatea pe termen lung a defectelor punctuale (paramagnetice) produse prin iradiere a fost puțin studiată în jurul temperaturii camerei.

Prezenta teză de doctorat conține și o parte dedicată studiului defectelor punctuale paramagnetice produse prin iradiere (DPPI) în siliciu monocristalin, de tip n, supus iradierii cu electroni la doze și energii mari (3.5 MeV și 27 MeV) și ținut în congelator la aproximativ 250 K, timp de aproximativ 3 ani și jumătate, condiții în care contrar așteptărilor, defectele de iradiere prezintă transformări structurale.

Teza de doctorat a fost realizată în totalitate în cadrul Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (INCDFM) din Măgurele, în cadrul programului Școlii Doctorale de Fizică din Universitatea București.

Întreaga parte experimentală a fost realizată în Centrul de Studii RES Avansate (CETRESAv) din Laboratorul de Structuri Atomice și Defecte în Materiale Avansate, INCDFM, Măgurele.

Prezentarea sintetică a capitolelor tezei de doctorat

Teza de doctorat cu titlul „*Defecte paramagnetice în semiconductori cristalini în câmpuri de radiații*” este împărțită în șapte capitole.

Primul capitol conține partea introductivă. În *capitolul 2* sunt prezentate aspectele de bază ale spectroscopiei de rezonanță electronică de spin, importante pentru a înțelege partea experimentală prezentată în următoarele pagini din teză. *Capitolul 3* prezintă defectele punctuale în semiconductori. În prima parte a capitolului sunt prezentate, pe scurt, modalitățile de producere a defectelor în materiale. Este prezentată o scurtă clasificare a tipurilor de defecte, și continuarea capitolului se axează pe descrierea defectelor care pot apărea în monocristalele de siliciu crescute prin metoda topirii zonale.

Partea de cercetare și rezultatele originale obținute în cadrul acestei teze de doctorat sunt detaliate în capitolele 4 și 5, astfel: în *capitolul 4* sunt prezentate rezultatele originale, obținute în urma analizei spectrelor RES de la probele de siliciu crescut prin metoda topirii zonale, de tip n, având atât o concentrație scăzută de oxigen (STFZ), cât și una bogată în oxigen (DOFZ). Probele au fost iradiate la temperatura camerei, cu doze mari de electroni. Folosind tehnica RES cu iluminare „*in – situ*” cu lumină laser de 1.06 μm , au fost investigate producția și stabilitatea termică ale defectelor punctuale paramagnetice produse prin iradierea cu electroni, atât în probele STFZ și DOFZ așa cum au fost ele primite, cât și în probele supuse tratamentului termic izocron până la 300 °C. În *capitolul 5* sunt detaliate rezultatele originale obținute în urma investigațiilor RES asupra naturii, transformării și stabilității pe termen lung ale DPPI produse prin iradierea cu electroni la energia de 27 MeV a siliciului crescut prin metoda topirii zonale, dopat cu fosfor, de tip n, probe păstrate în congelator la 250 K, pentru aproximativ 3.5 ani înainte de a fi investigate.

Capitolul 6 este dedicat unei scurte recapitulări a rezultatelor experimentale obținute în cadrul acestei teze de doctorat, precum și a prezentării **concluziilor generale ale acestui studiu**.

Ultimul capitol conține lista publicațiilor cotate ISI, elaborate și publicate în perioada studiilor doctorale, precum și prezentările susținute la conferințe internaționale pentru a disemina rezultatele originale obținute în perioada studiilor doctorale.

Fiecare capitol al tezei de doctorat este urmat de secțiunea proprie de referințe/ bibliografie.

Contribuții originale

Capitolul 4. Studiul RES al defectelor paramagnetice punctuale produse prin iradiere (DPPI) cu fluențe mari de electroni de 3.5 MeV și 27 MeV în probe de siliciu crescut prin metoda topirii zonale, de tip n (STFZ), precum și în probe dopate cu oxigen (DOFZ). Probe iradiate și ulterior tratate termic

Îmbunătățirea stabilității în timp a performanțelor detectorilor de urmărire a fascicului de particule accelerate de la CERN, care au componenta de bază siliciu, necesită o cunoaștere aprofundată a mecanismelor de producere a defectelor de iradiere în siliciu [1]. În particular, efortul de modernizare a Marelui Accelerator de Particule (Large Hadron Collider - LHC) de la CERN către o lăminozitate și mai mare, sub numele de High Luminosity (HL – LHC), prin utilizarea siliciului cristalin în detectori de tip pixeli și microbenzi pentru aplicațiile de urmărire a particulelor de radiație, a necesitat o îmbunătățire a rezistenței acestora la radiații la nivel macroscopic (bulk) [2, 3, 4, 5].

Se știe că proprietățile și structura siliciului cristalin din componența detectorilor de urmărire a radiației prezintă modificări din cauza efectelor radiației. Formarea și interacțiunea defectelor produse prin iradiere sunt cele mai importante schimbări produse de radiație.

Pentru a înțelege aceste schimbări produse de iradiere este necesar să se determine natura, structura, formarea, stabilitatea și interacțiunea DPPI la doze și fluențe mari, puțin studiate până în prezent. Cele mai importante defecte sunt acelea care influențează în mod direct sau indirect performanțele senzorilor care au la bază siliciu, care operează la temperatura camerei (RT) [1, 6, 7]. S-au găsit o multitudine de defecte active electric (EADs – Electrically Active Defects) induse de radiație, unele dintre ele dovedindu-se a avea un impact direct asupra performanțelor senzorilor pe bază de siliciu care operează la temperatura camerei [3, 6, 8, 9].

În acest capitol 4 al tezei de doctorat sunt prezentate detaliile experimentale privind prepararea, tratamentele termice și iluminarea „*in situ*” ale probelor de siliciu cristalin pur, crescut prin metoda topirii zonale, de tip n (dopat P), sărac în oxigen (STFZ), și ale probelor de siliciu cristalin crescut prin metoda topirii zonale, de tipul n (dopat P), dopat ulterior cu oxigen (DOFZ).

Probele investigate au fost iradiate la fluențe înalte cu fascicule monocromatice de electroni cu energie relativ joasă (3.5 MeV) (fluență: 1 x

10^{17} e/cm²) și cu energie înaltă (27 MeV) (fluență: 1.2×10^{16} e/cm²). De asemenea, s-au studiat și proprietățile de producere ale DPPI pe durata tratamentului termic izocron efectuat până la 300 °C [22].

Din ce se știe până în prezent, este pentru prima dată când se raportează un astfel de studiu.

Probele de siliciu pe care le-am investigat au provenit dintr-o plachetă de siliciu monocristalin, de mare puritate, cu diametrul de 100 mm și 0.3 mm grosime, având suprafața netedă/ lucioasă orientată (100). Siliciul monocristal sursă a fost crescut prin metoda topirii zonale și este sărac în oxigen (STFZ). El este de tip n (dopat P), cu rezistivitate mare, $\rho = 3 - 4$ kohm*cm, și provine de la firma Wacker – Chemitronik GmbH. Astfel de plachete sunt folosite la fabricarea detectorilor de urmărire a radiației de la CERN.

Valorile concentrațiilor de impurități sunt:

$c(O) = 1 \times 10^{16}$ cm⁻³; $c(C) = 2 \times 10^{15}$ cm⁻³ și $c(P) = 1 \times 10^{12}$ cm⁻³. Pentru acest material, concentrațiile de impurități menționate sunt în domeniul de valori raportat în literatură.

Plăcuțe de dimensiuni 15 x 15 mm², tăiate cu disc diamantat din placheta de siliciu STFZ, au fost supuse îmbogățirii cu oxigen prin implantare. Implantarea s-a efectuat pe ambele părți cu ioni O¹⁷ (70% abundență) cu energie de 3 MeV, și doza 1×10^{14} / cm² pe fiecare parte. După implantare a urmat un tratament termic în atmosferă de azot pur la 1150 °C, timp de 72 h. Din măsurătorile SIMS concentrația de oxigen din probele DOFZ astfel obținute a fost 1.2×10^{17} cm⁻³.

Plachete de 10 x 10 mm² și 5 x 5 mm² din siliciu STFZ și DOFZ au fost ulterior supuse iradierii la temperatura camerei cu electroni la energii de 3.5 MeV (fluența 1×10^{17} cm⁻²) și 27 MeV (fluența 2×10^{16} cm⁻²), folosind facilitățile de iradiere de la Universitatea Belarusă de Stat BUS, Belarus [39] și de la Institutul de Metrologie PTB, Braunschweig, Germania [40].

După cum se evidențiază în acest capitol 4, noi am reușit să identificăm în spectrele RES ale probelor STFZ [22], iradiate la temperatura camerei cu fluente mari de electroni de 27 MeV, și înregistrate la temperaturi de măsurare mai mici de 150 K, cu iluminare „*in – situ*” [38] cu lumină laser intensă de 1.06 μm (E = 1.17 eV), peste energia de gap a siliciului (E_g = 1.12 eV), prezența grupurilor mari de defecte de tip tetra- și penta-vacanțe alături de defectele de tipul divacanțe. Producția acestor defecte de tipul grupuri mari de vacanțe a fost atribuită atât mecanismului de formare directă, cât și difuziei datorate activării termice a divacanțelor și agregării lor. Ambele procese se presupun a fi active în acord cu predicțiile teoretice.

Experimentele RES au fost realizate folosind spectrometrul ELEXSYS-E500Q (Bruker), cu frecvența de operare în banda Q (34 GHz), adaptat pentru domeniul de temperaturi de măsurare de la 10 K până la RT. Capul sondei spectrometrului, conținând cavitatea rezonantă, oferă o sensibilitate nominală de 1.2×10^9 spini/ Gauss. Sonda este inserată într-un criostat capabil să opereze de la temperaturi de 3.6 K până la RT. Detalii despre echipament sunt oferite în referințele [41, 42], iar în referința [31] sunt oferite detalii despre procedurile de calibrare ale câmpului magnetic. Metodologia prezentelor investigații RES este similară cu cea descrisă în referința [43].

Câteva defecte punctuale produse prin iradierea cu electroni la energie și fluență mari în probele STFZ și DOFZ, care nu au putut fi observate folosind tehnica RES convențională pe probele investigate [22, 43], au fost convertite prin iluminare cu lumină monocromatică de $\lambda = 1.06$ μm , corespunzând la $E = 1.17$ eV, valoare mai mare decât energia benzii interzise a siliciului ($E_g = 1.12$ eV), în centrii activi RES stabili la $T < 150$ K, produși prin capturarea electronilor „aruncați” în banda de conducție prin iluminare [22, 43].

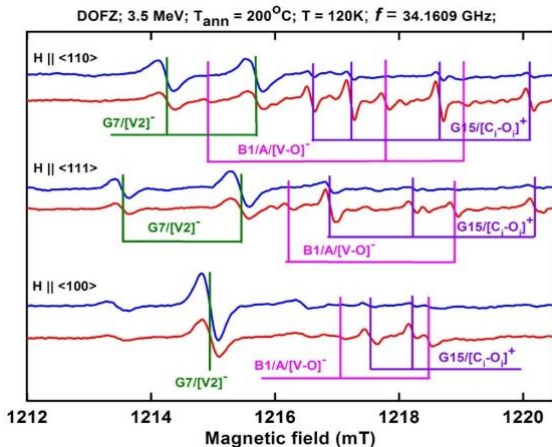


Figura 4.1. Spectrele RES ale probei DOFZ iradiate cu electroni la 3.5 MeV și tratate termic până la 200 °C, înregistrate la $T = 120$ K, cu câmpul magnetic orientat de-a lungul direcțiilor principale <110>, <111>, <100>. Spectrele cu albastru sunt înregistrate fără iluminarea „in - situ”. Spectrele cu roșu sunt înregistrate în timpul iluminării „in - situ” cu $\lambda = 1.06$ μm . Liniile verticale evidențiază DPPI identificate. (conform Figurii 3 din Ref. [38])

Pentru exemplificare, **Figura 4.1** prezintă spectrele RES ale probelor DOFZ iradiate cu electroni de 3.5 MeV și supuse tratamentului termic, înregistrate la $T = 120$ K, cu câmpul magnetic orientat de-a lungul direcțiilor principale $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ și $\langle 110 \rangle$, înainte și după ce au fost supuse iluminării „*in situ*” cu lumină monocromatică de $1.06 \mu\text{m}$. Se observă efectul diferit al iluminării „*in situ*” asupra intensității liniilor RES provenind de la DPPI specifice.

Creșterea în concentrație a DPPI identificate în spectrele RES prin iluminarea cu lumină monocromatică cu energia mai mare decât banda interzisă a siliciului poate fi legată de schimbările de sarcină ale DPPI prin captura electronilor mobili sau a golurilor produse prin iluminare. Acest proces mai poartă numele de reîncărcare optică [30, 33, 52].

Analiza spectrelor rezultate de la probele STFZ și DOFZ iradiate și supuse tratamentului termic izocron arată variații în concentrația și natura DPPI în toate probele investigate, ca funcție de tipul iradierii, natura probei și temperatura de tratare termică.

Deoarece intensitatea liniilor RES este proporțională cu concentrația DPPI corespunzătoare, se poate determina din variația intensității liniilor RES corespunzătoare fiecărui centru, în raport cu temperatura de tratament termic (T_{ann}), variația relativă a concentrației fiecărui DPPI. Concentrația relativă a putut fi obținută cu o eroare experimentală estimată la $\pm 25\%$. Variația relativă corespunzătoare concentrației fiecărui DPPI este prezentată în **Figurile** de la **4.7a** până la **4.7d** pentru fiecare tip de probă iradiată. Luând în calcul spectrele cu intensitate foarte scăzută sau spectrele înregistrate în condiții de supra-modulație sau/ și saturare parțială a microundelor, trebuie considerată chiar o eroare experimentală mai mare.

Mai specificăm faptul că sensibilitatea spectrometrului RES se schimbă în funcție de variația conductivității electrice sau a absorbției de microunde în probă, asociate unora dintre pașii corespunzători tratamentului termic. Ținând cont de aceste aspecte, datele prezentate în **Figura 4.7** trebuie considerate ca semi-cantitative.

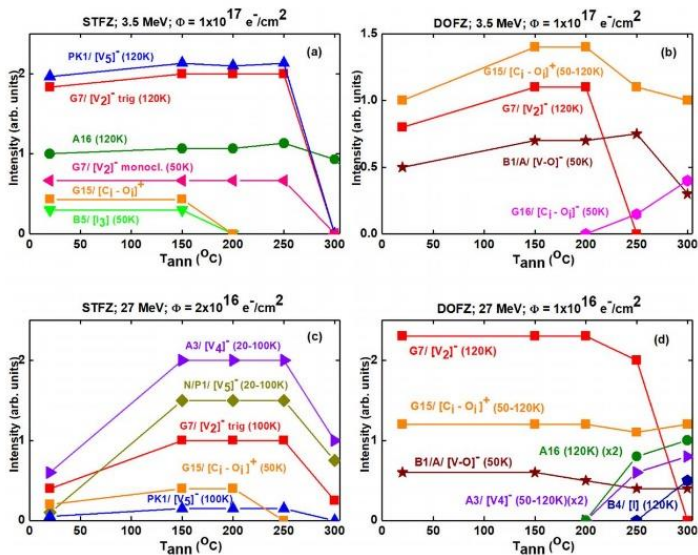


Figura 4.7. Concentrațiile relative ale DPPI identificate în spectrele RES pentru următoarele probe de Si iradiat cu electroni și supuse tratamentului termic izocron vs. temperatura de tratament termic (T_{ann}): (a) STFZ iradiat cu electroni la energia 3.5 MeV; (b) DOFZ iradiat cu electroni la energia 3.5 MeV; (c) STFZ iradiat cu electroni la energia 27 MeV; (d) DOFZ iradiat cu electroni la energia 27 MeV. (Figura 4.7. corespunde Figurii 3 din Ref. [22]).

Analizând datele prezentate în **Figurile 4.7a** până la **4.7d** putem observa că DPPI dominante, produse după iradiere în probele investigate, sunt stabile în probele STFZ tratate termic până la 250 °C ($T_{ann} = 250$ °C), iar în probele DOFZ până la 200 °C ($T_{ann} = 200$ °C).

Există și o excepție, și anume, proba STFZ iradiată cu electroni la 27 MeV (**Figura 4.7c**), unde după primul pas al tratamentului termic la $T_{ann} = 150$ °C putem observa o puternică creștere în intensitate a concentrației centrilor de divacanță încărcăți negativ, denumiți G7/ [V₂]⁻ și de asemenea o creștere în concentrația centrilor denumiți A3/ [V₄]⁻ și P1/ [V₅]⁻.

În proba DOFZ iradiată la 3.5 MeV și tratată termic la $T_{ann} = 150$ °C (**Figura 4.7b**) am putut observa o creștere în concentrația centrilor G7/ [V₂]⁻, G15/ [C_i - O_i]⁺ și B/ A/ [V - O], dar în limita erorilor experimentale.

Capitolul 4 al tezei de doctorat continuă cu analizarea proprietăților raportate pentru DPPI identificate în probele STFZ și DOFZ iradiate cu electroni de 3.5 MeV și 27 MeV și supuse tratamentului termic izocron.

Rezultatele referitoare la DPPI observate prin spectroscopie RES în probele STFZ și DOFZ iradiate cu electroni la energiile de 3.5 MeV și 27 MeV, prezentate în acest capitol al tezei, pot fi comparate cu rezultatele studiilor publicate de alți autori. Am identificat atât aspecte asemănătoare cât și aspecte diferite între modul de producere și stabilitatea termică a DPPI observate prin RES în probele noastre iradiate cu fascicule de electroni de mare fluență, în condiții de iluminare „*in situ*” și datele publicate în literatura de specialitate.

Putem spune pe scurt că în probele STFZ iradiate cu electroni la 27 MeV (**Figura 4.7c**), centrii agregate tetravacanță ($A3/[V_4]^-$) și centrii agregate pentavacanță ($P1/[V_5]^-$) pe care i-am identificat prezintă proprietăți de producție similare cu cele raportate în probele STFZ iradiate cu neutroni (a se observa în Ref. [34] - Figura 3 și în Ref. [37] - Figura 1). În ambele cazuri concentrația de centri de tipul multivacanță a fost observată în urma tratamentului termic al probelor la $T_{ann} = 150$ °C. În cazul probelor STFZ iradiate cu neutroni acest proces a fost urmat de o descompunere a centrilor de tipul di-interstițiali numiți $A5/[2I]^0$ și $P6/[2I]^+$. În probele noastre STFZ iradiate cu electroni nu am observat niciun spectru RES corespunzător acestor centri de di-interstițiali.

Vom mai menționa faptul că DPPI produse în probele STFZ (cu conținut scăzut de oxigen) prin comparație cu DPPI observate în probele DOFZ (bogate în oxigen) prezintă o stabilitate termică crescută.

Comparând DPPI pe care le-am observat folosind tehnica RES în probele de siliciu iradiate cu electroni, cu DPPI deja raportate în literatură, putem sublinia câteva diferențe. Una dintre diferențe poate fi observată la centrii de pentavacanță $PK1/[V_5]^-$. În probele STFZ iradiate cu electroni pe care noi le-am investigat, acești centri sunt stabili până la temperaturi de tratament termic de 250 °C, dar în literatura de specialitate, în probele STFZ iradiate cu neutroni, acești centri sunt raportați că se dezintegrează după un tratament termic la $T > 200$ °C [61]. O altă diferență pe care am observat-o este legată de centrii tetravacanță încărcată negativ. În literatură este menționat faptul că concentrația centrilor tetravacanță încărcăți negativ $A3/[V_4]^-$ scade foarte puternic dacă tratamentul termic are loc la temperaturi mai mari de 250 °C, dar în probele STFZ iradiate cu electroni la 27 MeV pe care noi le-am investigat, concentrația centrilor $A3/[V_4]^-$ este stabilă până la $T_{ann} = 300$ °C.

DPPI produse în probele STFZ iradiate cu electroni la ambele energii (3.5 MeV și 27 MeV) sunt divacante, tetravacante și pentavacante. În continuare am încercat să oferim o explicație referitoare la cele mai

importante aspecte în modul de producere al DPPI observat în probele pe care le-am investigat, și anume:

1. Apariția în probele DOFZ iradiate cu electroni la 3.5 MeV și 27 MeV a defectelor de tipul perechilor vacanță – oxigen și carbon – oxigen în defavoarea grupărilor de vacanțe, mai mari decât divacanțele.
2. Producerea alături de divacanțe a grupărilor/ agregatelor mai mari de vacanțe sub formă de teravacanțe și pentavacanțe în diferite proporții în probele STFZ iradiate cu electroni la energiile 3.5 MeV și 27 MeV.
3. Producerea tetravacanțelor în probele DOFZ iradiate cu electroni la 27 MeV și supuse tratamentului termic la o temperatură mai mare de 200 °C.

Datele privind producția de DPPI prezentate în **Figurile** de la **4.7a** la **4.7d** ne arată că în toate probele pe care le-am investigat am găsit o cantitate considerabilă de vacanțe care au fost produse prin iradiere, dar că nu toate au fost disponibile pentru a forma defecte de tipul B1/ A/ [V – O]⁻ deoarece unele din ele agreghează în divacanțe. De asemenea, am observat că prezența unei concentrații mari de defecte paramagnetice de tipul G15/ [Ci – Oi]⁺ arată că un număr foarte mare de interstițiali sunt accesibili pentru a forma acest defect paramagnetic. Ținând cont de această afirmație putem spune că o parte mică din interstițialii primari formați după iradiere se aglomerează în di-interstițiali și tri-interstițiali, o parte mai mică decât cantitatea de vacanțe care se aglomerează în divacanțe.

Pentru o mai bună înțelegere a modului de formare a grupărilor mici de vacanțe, cum ar fi defectele de tipul tetravacanțe și pentavacanțe în probele STFZ iradiate cu electroni la 3.5 MeV și 27 MeV (**Figurile 4.7a și 4.7c**), precum și în probele DOFZ iradiate cu electroni la 27 MeV și supuse tratamentului termic la temperaturi mai mari de 200 °C (**Figura 4.7d**) trebuie să luăm în considerare următoarele mecanisme de producere a DPPI [43]:

- (A) Formarea lor directă dintr-un lanț de vacanțe care sunt vecine, printr-o cascadă de reculuri secundare care traversează drumul particulelor de iradiere cu energie înaltă.
- (B) Absența defectelor de tipul tetravacanțe în probele STFZ iradiate cu electroni de 3.5 MeV poate fi explicată pe baza mecanismului de formare a defectelor prin difuzia și agregarea divacanțelor produse în concentrații mari prin iradiere cu electroni de 3.5 MeV și 27 MeV în ambele tipuri de probe de siliciu (STFZ și DOFZ) [43].

Din analiza datelor noastre experimentale (**Figurile 4.7a și 4.7d**) rezultă că efectele tratamentului termic depind de rețeaua gazdă și de energia de iradiere. Din această cauză, în proba STFZ iradiată cu electroni de 3.5 MeV, centrii $G7/ [V_2]^-$ dispar în același timp cu aglomerările masive/ substanțiale de centri de vacanțe $PK1/ [V_5]^-$ din proba STFZ iradiată cu electroni la 27 MeV. Albirea în același timp a celor două tipuri de centri poate fi explicată prin prezența divacanțelor mobile care se activează termic și sunt capturate formând grupări mai mari de tetravacanțe și pentavacanțe.

Această ipoteză sugerează că divacanțele dispar prin agregare și/ sau capturare la grupări mai mari de defecte de tipul vacanțelor. Concluzia este confirmată de studiile prin microscopie electronică prin transmisie de înaltă rezoluție (HRTM), în care s-a observat formarea agregatelor mari de defecte prin încălzirea într-un domeniu specific de temperatură [6].

Bibliografie Capitolul 4

1. E. Fretwurst on behalf of the RD50 collaboration. Nucl. Instrum. Methods A 552, 7 (2005).
2. F. Gianotti, M. L. Mangano and T. Virdee, Eur. Phys. J. C 39, 293 (2005).
3. I. Pintilie, G. Lindstroem, A. Junkes and E. Fretwurst, Nucl. Instrum. Methods A 611, 52 (2009).
4. E. Gaubas, T. Ceponis, L. Deveikis, D. Meskauskaite, J. Pavlov, V. Rumbauskas, J. Vaiskus, M. Moll and F. Ravotti, Mater. Sci. Semicond. Process. 75, 157-165 (2018).
5. I. Mandic, RD Collaboration, “Silicon Sensors for HL-LHC tracking detectors” Nucl. Instrum. Methods A 732, 126-129 (2013).
6. R. Radu, I. Pintilie, L. C. Nistor, E. Fretwurst, G. Lindstroem and L. F. Makarenko, J. Appl. Phys. 117, 164503 (2015).
7. M. Moll, Radiation Damage in Silicon Particle Detectors, Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades des FB Physik, Univeristat Hamburg, (1999).
8. E. Fretwurst, F. Honniger, G. Kramberger, G. Lindstroem and I. Pintilie, Nucl. Instrum. Methods A 583, 58 (2007).
9. V. P. Markevich, A. R. Peaker, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, J. Coutinho, V. J. B. Torres, P. R. Briddon, L. Dobaczewski, E. V. Monakhov and B. G. Svensson, Phys. Rev. B 80, 235207 (2009).
10. A. Alkauskas, M. D. McCluskeys and C. G. Van de Walle, J. Appl. Phys. 119, 181101 (2016).
11. J. Weil, J. R. Bolton and J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York, (1994).
12. S. V. Nistor, M. Stefan, D. Ghica and E. Goovaerts, Appl. Magn. Res. 39 (1-2) 87-101 (2010).
13. P. G. Baranov, H. J. von Bardeleben, F. Jelezko and J. Wachtrup, *Magnetic resonance of semiconductors and their nanostructures. Basic and Advanced Applications*, Springer Series in Materials Science, vol. 253, Springer Verlag GmbH, Austria, (2017).
14. G. D. Watkins, Phys. Solid State, 41, 746-750 (1999).
15. J. M. Spaeth and H. Overhof, Point Defects in Semiconductors and Insulators, Springer Series in Materials Science, vol. 51, eds. R. Hull, R. M. Osgood and J. Parisi, Springer, (2003).
16. O. Madelung and M. Schulz, eds. Landolt-Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 22 b, Semiconductors. Impurities and Defects in Group IV Elements and III-V Compounds of New Series. Group III: Crystal and Solid State Physics*, Springer –Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, (1989).

17. T. Umeda, S. Hagiwara, M. Katagiri, N. Mizuochi and J. Isoya, *Physica B* 376-377, 249 (2006).
18. T. A. Kennedy and E. R. Glaser, *Semiconductors and Semimetals*, ed. M. Stavola, Acad. Press, San Diego, vol. 51A, chap. 3, p. 93 (1999).
19. S. V. Nistor, M. Stefan, D. Schoemaker and G. Dinca, *Sol. State Comm.* 115 (1) 39 (2000).
20. G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev. A* 138 (2) 543-555 (1965).
21. J. W. Corbett, J. C. Bourgoin, J. J. Cheng, J. C. Coreli, Y. H. Lee, P. M. Mooney and C. Weigel, *Inst. of Phys. Conf. Series No. 31*, 1-11 (1977).
22. A. C. Joita and S. V. Nistor, *Mater. Sci. in Semicon. Proces.*, 83, 1-11, (2018).
23. J. W. Corbett and G. D. Watkins, *Phys. Rev. Lett.* 7 (8), 314-316 (1961).
24. A. O. Evwaraye and E. Sun, *J. Appl. Phys.* 47(9), 3776-80 (1976).
25. J. G. de Wit, E. G. Sieverts and C. A. J. Ammerlaan *Phys. Rev. B* 14 (8), 3493 (1976).
26. E. G. Sieverts, S. H. Muller and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev. B* 18 (12) 6834-6848 (1978).
27. E. G. Sieverts and J. W. Corbett, *Sol. State Comm.*, 43 (1), 41-46 (1982).
28. P. F. Ermolov, D. E. Karmanov, A. K. Leflat, V. M. Manankov, M. M. Merkin and E. K. Shabalina, *Semiconductors* 36 (10) 1194 (2002).
29. Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev. B* 13 (6) 2653-2666 (1976).
30. P. R. Brosious, in "Def. and Rad. Effects in Semiconductors", 1978. The *Inst. of Phys. Conf. Ser.*, No. 46, 248-257 (1979), Bristol and London.
31. V. A. Khramtsov, V. N. Lomasov, Ya. Ya. Pilkevich, M. P. Vlasenko and L. S. Vlasenko, *Phys. Stat. Sol. A* 109, 127-134 (1988).
32. G. D. Watkins, in *Radiation Damage in Semiconductors*, ed. P. Baruch, Dunod Paris, p. 97, (1965).
33. J. W. Corbett and G. D. Watkins, *Phys. Rev.* 138 (2A) 555-560 (1965).
34. Y. H. Lee, Y. M. Kim and J. W. Corbett, *Rad. Effects* 15, 77-84 (1972).
35. Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev. B* 8 (6) 2810-2826 (1973)
36. Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev. B* 9 (10) 4351-4361 (1974).
37. Y. H. Lee, P. R. Brosious and J. W. Corbett, *Rad. Eff.* 12, 169-172 (1974).
38. S. V. Nistor and A. C. Joita, *App. Magn. Res.*, 51, 287-296 (2020).
39. <http://www.bs.u.by> pentru descrierea facilităților de iradiere.
40. <http://www.ptb.de> pentru descrierea facilităților de iradiere.
41. M. Stefan, S. V. Nistor and J. N. Barascu, *J. Magn. Reson.* 210, 200 (2011).
42. S. V. Nistor, L. C. Nistor, M. Stefan, D. Ghica, Gh. Aldica and J. N. Barascu, *Cryst. Growth & Design* 11, 5030 (2011).
43. A. C. Joita and S. V. Nistor, *J. Appl. Phys.*, 123, 161531 (2018).
44. G. D. Watkins, in *Semiconductors and Semimetals*, ed. M. Stavola, vol 51A (Acad. Press, San Diego, 1999), 51A, p. 93.
45. S.V. Nistor, E. Goovaerts, D. Schoemaker, *Rad. Ef. Def. Solids* 136, 157-161 (1995).

46. M. Iwanaga, J. Azuma, M. Shirai, K. Tanaka, T. Hayashi, *Phys. Rev. B* 65, 214306 (2002).
47. X.D. Zhan, G.D. Watkins, *Phys. Rev. B* 47(11), 6363–6379 (1993).
48. W. Gehlhof, R.N. Pereira, D. Azamat, A. Hofmann, N. Dietz, *Phys. B* 308–310, 1015–1019 (2001).
49. R.N. Pereira, W. Gehlhof, A.J. Neves, N.A. Sobolev, *J. Phys. Cond. Mater.* 15, 2493–2505 (2003).
50. S. V. Nistor, D. Ghica, I. Pintilie and E. Manaila, *Rom. Repts. Phys.* 65 (3) 825 (2013).
51. S. V. Nistor, M. Stefan and D. Ghica, *J. Therm. Analys. Calorim.* 118 (2) 1021-1031 (2014).
52. N. Almeleh and B. Goldstein, *Phys. Rev.* 149 (2) 687-692 (1966).
53. A. V. Dvurechenskii and A. A. Karanovich, *Sov. Phys. Semicond.* 19 (11) 1198-1200 (1985).
54. J. M. Trombetta and G. D. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* 51 (14) 1103-1105 (1987).
55. R. van Kemp, E. G. Sieverts and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev. B* 40 (6) 4037-4053 (1989).
56. D. P. Franke, F. Hoehne, L. S. Vlasenko, K. M. Itoh and M. S. Brandt, *Phys. Rev. B* 89 195207(12) (2014).
57. J. Coutinho, R. Jones, P. R. Briddon, S. Oberg, L. I. Murin, V. P. Markevich and J. L. Lindstrom, *Phys. Rev. B* 65 , 014109 (2001).
58. W. Jung and G. S. Newell, *Phys. Rev.* 132 (2) 648-662 (1963).
59. G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.* 121 (4) 1001-1014 (1961).
60. M. Nisenoff and H. Y. Fan, *Phys. Rev.* 128 (4) 1605-1613 (1962).
61. E. Wu, S. Wu, J. C. Mao, M. X. Mao and G. G. Qin, *Sol. State. Comm.* 61 (3) 199-202 (1987).
62. D. F. Daly, *J. Appl. Phys.* 42, 864-865 (1971).
63. D. Pierreux and A. Stesmans, *Phys. Rev. B* 71 115204 (2005).
64. Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev. B* 13 (6) 2653-2666 (1976).
65. G. Alfieri, E. V. Monakhov, B. S. Avset and B. G. Svensson, *Phys. Rev. B* 68, 233202 (2003).
66. G. D. Watkins, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 3, 227-235 (2000).
67. C. A. Londos, E. N. Sgourou, D. Timerkaeva, A. Chroneos, P. Pochet and V. V. Emtsev, *J. Appl. Phys.* 114, 113504-1 to 9 (2013).
68. H. N. Yousif, D. L. Cowan and J. M. Meese, *J. Appl. Phys.* 55 (5) 1359 (1984).
69. P. F. Lugakov and I. M. Filipov, *Rad. Eff.* 90 (3-4) 297 (1985).
70. J. L. Hastings, S. K. Estreicher and P. A. Fedders, *Phys. Rev. B* 56 (16) 10215 (1997).
71. D. V. Makhov and L. J. Lewis, *Phys. Rev. Lett.* 92 (25) 155504 (2004).
72. T. Angelotos, A. Chroneos, C.A. Londos, *J. Appl. Phys.* 119 125704 (2016).

73. S. –R. G. Christopoulos, E. N. Sgourou, T. Angeletos, R. V. Vovk, A. Chroneos and C. A. Londos, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* 28 10295 (2017).
74. P.F. Lugakov, V.D. Tkachev, V.V. Shusha, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 13 875 (1979).
75. G. S. Hwang and W. A. Goddaerd III, *Phys. Rev. B* 65, 233205 (2002).
76. V. P. Markevich, A. R. Peaker, S. B. Lastovskii, L. I. Murin and J. L. Lindstroem, *J. Phys. Condens. Matter* 15, S2779-89 (2003).
77. L. J. Cheng, J. C. Corelli, J. W. Corbett and G. D. Watkins, *Phys. Rev.* 152 (2) 761-774 (1966).
78. G. Lindstroem, M. Moll, E. Fretwurst, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 426 1 (1999).
79. B.R. Gossick, *J. Appl. Phys.* 30 (8) 1214 (1959).
80. V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, J. Coutinho, V. J. B. Torres, L. Dobaczewski and B. G. Svensson, *Phys. Stat. Sol. A* 208, 568-571 (2011).
81. J. Coutinho, V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, B. J. Svensson, M. J. Rayson and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* 86, 174101 (2012).

Capitolul 5. Producția și proprietățile DPPI produse prin iradiere cu electroni de 27 MeV în siliciu STFZ de tip n și „îmbătrânit” timp de 3.5 ani la 250 K

În această parte a tezei de doctorat sunt prezentate rezultatele studiului RES privind „îmbătrânirea” pe termen lung (la $T \sim 250$ K pentru 3.5 ani) a defectelor paramagnetice punctuale produse prin iradiere cu electroni la energie (27 MeV) și fluență (2×10^{16} e/cm²) înalte, la RT, în probe de siliciu pur, de tip n, cu rezistivitate mare, crescut prin metoda standard a topirii zonale (STFZ). „Îmbătrânirea” a constat în păstrarea probelor iradiate pe o perioadă lungă de timp (3.5 ani) în congelatorul frigiderului din laborator la $T_{\text{ann}} \sim 250$ K, temperatură la care se consideră că parametri electrici ai siliciului iradiat cu electroni sunt stabili în timp. Comparând cu spectrele RES ale aceluiași probe, înregistrate la scurt timp după iradiere, a căror proprietăți au fost raportate în capitolul precedent, noi am observat, după cum se va vedea mai jos, efecte de „îmbătrânire” asociate unor transformări lente, induse termic, în natura și concentrația DPPI produse de iradierea cu fluxuri mari de electroni de 27 MeV.

Rezultatele pe care le prezentăm în acest capitol pun în evidență transformarea defectelor paramagnetice de tip multi-vacanță încărcată negativ, observate în probele de siliciu iradiate cu electroni și măsurate prin RES la scurt timp după iradiere, în defecte paramagnetice de tip tetravacanță neutră, denumite $[V_4]^0$. Acest proces poate fi parțial controlat prin tratarea termică a probelor la temperaturi mai mari de 150 °C [1, 2].

După cunoștința noastră, este pentru prima dată când astfel de efecte au fost raportate în literatura de specialitate. Informațiile obținute pot să contribuie la îmbunătățirea performanțelor pe termen lung pentru detectorii pe bază de siliciu care sunt folosiți pentru a monitoriza poziția și fluxul fasciculului de particule în experimentele fizice cu energii înalte.

În acest capitol al tezei sunt prezentate și analizate proprietățile spectrelor RES provenind de la probele STFZ iradiate cu electroni de 27 MeV și ulterior supuse procesului de îmbătrânire la ~ 250 K pentru ~ 3.5 ani. Comparând proprietățile spectrelor RES ale probelor iradiate și „îmbătrânite” cu spectrele RES ale probelor iradiate, măsurate în condiții similare, cu 3.5 ani înainte, am observat modificări în natura și concentrația DPPI conținute, modificări explicate, după cum se va vedea mai jos, prin procese de difuzie și interacțiune cu alte defecte și/ sau agregarea divacanțelor inițial formate prin iradierea cu electroni.

Compararea spectrelor RES ale probelor STFZ iradiate cu electroni cu energia de 27 MeV și păstrate la ~ 250 K în congelator, timp de ~ 3.5 ani, cu spectrele probelor înregistrate la scurt timp după iradiere, toate înregistrate la temperaturi de măsurare joase, indică prezența unor grupuri de linii RES cu comportament similar la iluminarea „*in – situ*” cu lumină laser la $1.06 \mu\text{m}$, fiecare grup fiind însă asociat unor defecte cu proprietăți de producere și structură diferite. Înțelegerea lor este ușurată de examinarea curbelor de producție și albire – descompunere termică a DPPI. Astfel, în **Figura 5.3** sunt prezentate variațiile relative ale concentrațiilor DPPI observate în raport cu temperatura de tratament termic izocron, T_{ann} , atât pentru proba STFZ iradiată cu electroni de 27 MeV (**Figura 5.3a**), cât și pentru proba STFZ iradiată cu electroni de 27 MeV și supusă îmbătrânirii (**Figura 5.3b**).

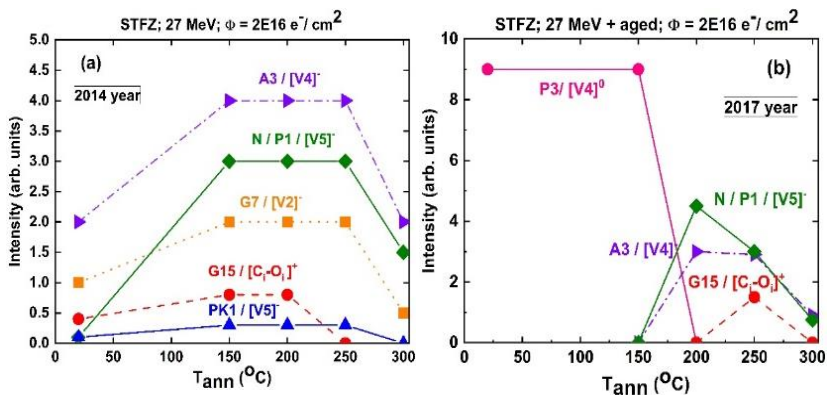


Figura 5.3. Concentrațiile relative ale DPPI identificate în spectrele RES corespunzătoare probelor STFZ iradiate cu electroni de 27 MeV, supuse tratamentului termic izocron, la diferite temperaturi de tratament termic, în intervalul 150 – 300 °C (T_{ann}): (a) probele STFZ iradiate și investigate imediat după iradiere; (b) probele STFZ iradiate și investigate după ce au fost păstrate timp de 3.5 ani la 250 K. (Figura corespunde FIG.2 din Ref. [1]).

În probele „îmbătrânite” la 250 K timp de ~ 3.5 ani am observat, din experimentele RES, o descompunere a centrilor paramagnetici P3/ [V4]⁰ la o temperatură a tratamentului termic mai mare de 150 °C (așa cum poate fi observat în **Figura 5.3b**). Descompunerea centrilor de tipul P3/ [V4]⁰ are loc simultan cu formarea și creșterea în concentrație a centrilor paramagnetici A3/ [V4]⁻ și N/ P1/ [V5]⁻, așa cum poate fi observat și în **Figura 5.3b**. În

experimentele realizate pe probe de siliciu CzSi și FzSi iradiate cu neutroni, s-a raportat un comportament similar în timpul tratamentului termic [9, 26, 18].

În probele STFZ „îmbătrânite” și supuse tratamentului termic la temperaturi mai mari de 200 – 250 °C, centrii paramagnetici de tipul P1/ [V₅] și P3/ [V₄]⁰ se descompun. În probe de siliciu iradiat cu neutroni [9] a fost observat un comportament similar, singura diferență fiind aceea că centrul paramagnetic N/ P1/ [V₅] s-a descompus complet la un tratament termic T_{ann} > 450 °C. În probele STFZ iradiate cu electroni de 27 MeV și îmbătrânite timp de ~ 3.5 ani la ~ 250 K, am mai observat o concentrație mică a centrului G15/ [C_i–O_i]⁺ la o temperatură T_{ann} > 200 °C. Am observat că spectrului RES corespunzător centrului paramagnetic P3/ [V₄]⁰ nu își modifică intensitatea sub influența iluminării „*in situ*” la 1.06 μm.

În probele pe care le-am investigat în cadrul prezentului studiu, am încercat să identificăm și spectrele RES ale altor defecte paramagnetice sub forma a mici grupări de multi-vacanțe, cum ar fi centrul paramagnetic A9, centrul paramagnetic monoclinic A8 sau centrul A4/ [V₃]⁻. Aceste defecte paramagnetice au fost raportate în literatura de specialitate [9, 26] în probe de siliciu iradiat cu neutroni și apoi tratate termic la T_{ann} = 150 °C. Eforturile pe care le-am întreprins în acest sens au fost fără succes. De asemenea, nu am mai putut identifica spectrele RES ale centrilor paramagnetici di-interstițiali A5/ [Si(i)₂]⁰ și P6/ [Si(i)₂]⁺ nici în probele STFZ iradiate cu electroni la 27 MeV imediat după iradiere și nici în probele STFZ iradiate cu electroni de 27 MeV, îmbătrânite la T ~ 250 K, timp de aproximativ 3.5 ani. Ambii centri paramagnetici denumiți di-interstițiali, A5/ [Si(i)₂]⁰ și P6/ [Si(i)₂]⁺, au fost raportați în literatura de specialitate în probe de siliciu iradiat cu neutroni [9].

Vom mai menționa că în **Figura 5.3a** se poate observa că divacanța încărcată negativ, G7/ [V₂]⁻, observată în proba iradiată și investigată ca atare, este stabilă termic până la T_{ann} = 250 °C. La temperaturi T_{ann} > 250 °C acest centru paramagnetic începe să se descompună, în acord cu investigațiile anterioare realizate pe probe STFZ iradiate cu electroni la energii mai scăzute [13, 16]. De asemenea, se observă ca la T_{ann} = 250 °C intensitatea centrilor tetravacanță încărcată negativ, A3/ [V₄]⁻ începe să scadă puternic, după cum se poate observa în **Figura 5.3a**. Un comportament similar a fost raportat și în probele de siliciu crescut prin metoda topirii zonale și iradiat cu neutroni [9].

Una dintre diferențele pe care le-am observat între probele de siliciu iradiat cu electroni la 27 MeV, investigate imediat după iradiere, cele

păstrate la ~ 250 K în congelator, timp de ~ 3.5 ani, și probele de siliciu iradiat cu neutroni, este aceea că în spectrul RES corespunzător celor din urmă pot fi observate linii RES suplimentare, aparținând centrilor paramagnetici di-interstițiali. În probele iradiate cu neutroni producerea centrilor paramagnetici di-interstițiali se face într-o cantitate comparabilă cu a centrilor paramagnetici – grupări mici de vacanțe. O astfel de concentrație mare reflectă faptul că efectul de knock – out (ca și proces brutal) este mult mai eficient în probele de siliciu iradiat cu neutroni. Procesul este urmat de o separare a centrilor de tipul vacanțelor, care se pot recombina ulterior și poate fi diferit față de probele de siliciu iradiat cu electroni. În literatura de specialitate majoritatea investigațiilor RES s-a realizat pe probe de siliciu de tip CzSi, bogat în oxigen și iradiat cu electroni la energia de 27 MeV, într-un domeniu de fluență de la $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ până la $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ [8, 27, 28]. Există puține publicații în care sunt raportate natura și concentrația defectelor paramagnetice punctuale produse prin iradiere în probe de siliciu FzSi, iradiat cu electroni la energie înaltă de 27 MeV. În aceste circumstanțe a fost dificil să comparăm rezultatele noastre cu rezultate ale altor investigații similare deja publicate.

În particular, un rezultat foarte important constă în observarea unei schimbări radicale în natura defectelor dominante: în probele investigate imediat după ce au fost iradiate, comparativ cu probele iradiate și „îmbătrânite” la 250 K. În probele STFZ iradiate și investigate după iradiere, defectele principale prezente sunt G7/ [V₂], A3/ [V₄], și N/ P1/ [V₅]. Aceste defecte sunt înlocuite de defectul P3/ [V₄]⁰, singurul care apare în probele STFZ „îmbătrânite” 3.5 ani la 250 K după iradiere.

Prin rezultatele noastre experimentale, noi am demonstrat că mecanismul de formare al grupărilor de defecte este activ atunci când iradierea cu electroni se realizează la energia înaltă de 27 MeV. Nu am putut observa în probele noastre defecte paramagnetice de tipul trivacanță. O explicație posibilă ar putea fi legată de concentrația de trivacanțe rezultate din reculurile secundare. În acest caz concentrația acestor defecte este mai mică decât concentrația altor grupări mici de defecte, ușor de observat. O altă posibilă explicație este sugerată în referința [36] și implică faptul că trivacanțele interacționează cu divacanțele care difuzează, formând împreună pentavacanțele. În acest mod putem explica concentrația mare, dominantă de tetravacanțe și pentavacanțe prin comparație cu concentrația

de divacanțe observate în probele STFZ iradiate cu electroni la energia de 27 MeV, investigate imediat după iradiere (a se observa **Figura 5.3a**).

Formarea defectelor tetravacanțe și pentavacanțe în probele iradiate și investigate după iradiere, după ce au fost supuse tratamentului termic la $T_{\text{ann}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, este similară cu cea din probele FzSi iradiate cu neutroni [26]. Rezultatele noastre experimentale arată și alte diferențe importante între aceste două tipuri de probe iradiate. Una dintre diferențe este legată de producerea adițională a centrilor divacanță încărcată negativ, $G7/[V_2]^-$ și a centrilor tetravacanță, $A3/[V4]^-$, imediat după iradiere. Acești centri nu au fost observați în probele iradiate cu neutroni. Încă o diferență importantă este legată de rata de producție a defectelor de tip interstițiali. În probele pe care le-am investigat concentrația de interstițiali este sub limita de sensibilitate RES comparativ cu probele iradiate cu neutroni.

În probele STFZ iradiate cu electroni și păstrate la 250 K timp de aproximativ 3.5 ani, am descoperit prezența centrului tetravacanță neutră $P3/[V4]^0$ și absența în totalitate a altor defecte paramagnetice. Aceasta a fost o descoperire neașteptată.

O explicație pentru această descoperire ar putea fi formulată dacă luăm în considerare procesul lent de interacțiune și recombinare a multivacanțelor, în mod special a tetravacanțelor și a pentavacanțelor, cu divacanțele mobile în timpul lung (3.5 ani) petrecut în congelator la temperatura de aproximativ 250 K. În acest mod, ca rezultat al împerecherii lor, poate fi explicată absența centrilor de divacanță în probele păstrate în congelator și creșterea în concentrație a centrilor tetravacanță $P3/[V4]^0$. Divacanțele se pot combina cu centri de tetravacanță și pentavacanță produși prin iradierea inițială, ceea ce conduce la formarea de grupări mai mari de centri, mulți dintre ei fiind cel mai probabil „invizibili” RES. Prin tratamentul termic al probelor iradiate, la temperaturi peste temperatura camerei, poate fi accelerat procesul de agregare al grupărilor mici de defecte, un proces observat prin tehnica de microscopie electronică prin transmisie de înaltă rezoluție (HRTM) [44]. Noi am observat defecte de tipul multivacanță într-o cantitate echilibrată, comparabilă cu cea găsită în probele de siliciu iradiat cu neutroni și raportată în literatură.

Trebuie însă să oferim o explicație pentru concentrația crescută de defecte paramagnetice punctuale produse prin iradiere în probele de siliciu iradiat, investigate imediat după iradiere și supuse tratamentului termic la

$T_{\text{ann}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Figura 5.3a**). Efecte similare au fost observate (dar nu au fost explicate) în probe de siliciu iradiate cu neutroni [9, 26]. Această proprietate poate fi explicată dacă luăm în considerare prezența interstițialilor învecinați din probele de siliciu iradiat. Acești interstițiali apar simultan cu vacanțele, fiind expulzați/ trimiși în diferite poziții, în apropierea defectelor de tip vacanță, astfel încât să le perturbe câmpul cristalin local. Datorită prezenței lor va exista un câmp cristalin local suplimentar (cu intensitate și simetrie variabile) la fiecare defect (punctual) paramagnetic, ceea ce va conduce la un efect de lărgire a liniei RES cu scăderea amplitudinii semnalului RES provenit de la defectele paramagnetice punctuale produse prin iradire. Prin tratarea termică a probelor de siliciu iradiat la temperaturi peste temperatura camerei, interstițialii pot migra și pot fi capturați într-un loc diferit, departe de DPPI de interes. Migrarea interstițialilor restabilește ordinea locală a rețelei din apropierea DPPI investigate. Efectul vizibil constă în îngustarea liniilor RES rezultând într-o amplitudine mărită a acestora. Investigații experimentale și teoretice recente au arătat că [48] la o temperatură a tratamentului termic $T_{\text{ann}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ în probele de siliciu iradiat (cu doze mari de electroni) are loc o capturare a interstițialilor, notați (Si_i), de către defectele C_iO_i cu formare de complecși $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_n$.

Studiile recente confirmă explicația pe care noi am propus-o în privința acestei situații. În spectrele RES ale ambelor tipuri de probe STFZ iradiate (supuse investigațiilor la scurt timp după ce au fost iradiate și respectiv investigate după îmbătrânire la 250 K timp de 3.5 ani) pare să existe o relație între prezența centrilor paramagnetici tetravacanță încărcată negativ și tetravacanță neutră și poziția nivelului Fermi în banda interzisă. Schimbările poziției nivelului Fermi în banda interzisă depind de temperatură, de dopajul și concentrațiile defectelor (paramagnetice) care introduc nivele adânci în banda interzisă. Este deja cunoscut faptul că stabilitatea defectului punctual paramagnetic într-o stare de sarcină specifică este influențată de poziția nivelelor corespunzătoare stărilor de sarcină și de asemenea de poziția nivelului Fermi în banda interzisă. În acest fel, la o anumită temperatură, pentru o energie Fermi cunoscută, nivelele de tranziție de sarcină a unui defect (paramagnetic) specific ne permit să calculăm fracția acestor defecte (paramagnetice) în fiecare stare de sarcină și să determinăm starea de sarcină cea mai stabilă. Într-o cantitate mică în probele iradiate cu electroni și tratate la $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, defectul tetravacanță încărcată

negativ crește puternic în concentrație după ce proba este iluminată cu o lumină cu energia egală cu lărgimea benzii interzise. Creșterea concentrației indică (la temperatura de măsură) faptul că nivelul Fermi este foarte aproape de nivelul de tranziție al stării de sarcină a defectului (0/-). Am observat un comportament similar sub iluminare pentru intensitățile centrilor pentavacantă PK1/ [V5]⁻ și divacantă G7/ [V2]⁻. În acord cu studiile anterioare [13] realizate pe probe de siliciu de tip n, iradiat cu neutroni, nivelul de tranziție al stării defectului (0/-) pentru divacanta (singulară) încărcată negativ este în jurul valorii $E^- \sim E_v + 0.6 \text{ eV}$. Noi am presupus că avem o concentrație omogenă de defecte în probele studiate. Astfel, ne așteptăm să avem o valoare a stării de sarcină (0/-) a tranziției comparabilă pentru defectele tetravacantă încărcată negativ, A3/ [V4]⁻ și pentavacantă, PK1/ [V5]⁻. Am mai observat că nu se schimbă concentrația centrilor pentavacantă P1/ [V5]⁻ prin iluminarea probelor. De aici putem spune că nivelul Fermi este aproape de centrul regiunii de stabilitate a stării de sarcină a acestui defect. În probele de siliciu iradiat cu electroni și îmbătrânite la 250 K timp de 3.5 ani am observat spectrele RES [49] corespunzătoare centrilor tetravacantă neutră, P3/ [V4]⁰. Acești centri nu sunt sensibili la iluminare cu o energie peste cea a benzii interzise, ceea ce poate sugera că o scădere a nivelului Fermi în banda interzisă este probabil rezultatul unei dezintegrări masive a divacanțelor și posibil a defectelor tetravacantă și pentavacantă [36]. Această ipoteză este susținută de studii realizate pe probe de siliciu (FzSi) iradiat cu neutroni care au evidențiat prezența interstițialilor și a centrilor P3/ [V4]⁰ [9, 26]. În aceste probe iradiate cu neutroni, energia nivelului Fermi a fost găsită la $E_v + 0.39 \text{ eV}$ și pare să fie mai mică decât în probele noastre STFZ iradiate și investigate imediat după iradiere.

O observație care mai merită menționată este aceea că în probele STFZ iradiate (cu electroni la doză înaltă de energie de 27 MeV) și investigate după ce au fost îmbătrânite la 250 K timp de 3.5 ani, energia nivelului Fermi în banda interzisă scade.

Bibliografie Capitolul 5

1. A. C. Joita and S. V. Nistor, J. Appl. Phys., **123**, 161531 (2018).
2. A. C. Joita and S. V. Nistor, Mater. Sci. in Semicon. Proces., **83**, 1-11, (2018).
3. M. Stefan, S. V. Nistor and J. N. Barascu, J. Magn. Reson. **210**, 200 (2011).
4. S. V. Nistor, L. C. Nistor, M. Stefan, D. Ghica, Gh. Aldica and J. N. Barascu, Cryst. Growth & Design **11**, 5030 (2011).
5. S. V. Nistor and A. C. Joita, App.Magn. Res. **51**, 287-296 (2020).
6. S. V. Nistor, D. Ghica, I. Pintilie and E. Manaila, Rom. Repts. Phys. **65** (3) 825 (2013).
7. N. Almeleh and B. Goldstein, Phys. Rev. **149** (2) 687-692 (1966).
8. V. A. Khramtsov, V. N. Lomasov, Ya. Ya. Pilkevich, M. P. Vlasenko and L. S. Vlasenko, Phys. Stat. Sol. A **109**, 127-134 (1988).
9. Y. H. Lee, Y. M. Kim and J. W. Corbett, Rad. Effects **15**, 77-84 (1972).
10. O. Madelung and M. Schulz, eds. Landolt-Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 22 b, Semiconductors. Impurities and Defects in Group IV Elements and III-V Compounds of New Series. Group III: Crystal and Solid State Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, 1989.
11. T. Umeda, S. Hagiwara, M. Katagiri, N. Mizuochi and J. Isoya, Physica B **376-377**, 249 (2006).
12. J. W. Corbett and G. D. Watkins, Phys. Rev. Lett. **7** (8), 314-316 (1961).
13. G. D. Watkins and J. W. Corbett, Phys. Rev. A **138** (2) 543-555 (1965).
14. E. G. Sieverts, S. H. Muller and C. A. J. Ammerlaan, Phys. Rev. **B18** (12) 6834-6848 (1978).
15. A. V. Dvurechenskii and A. A. Karanovich, Sov. Phys. Semicond. **19** (11) 1198-1200 (1985).
16. L. J. Cheng, J. C. Corelli, J. W. Corbett and G. D. Watkins, Phys. Rev. **152** (2) 761-774 (1966).
17. Y. H. Lee and J. W. Corbett, Phys. Rev. B **9** (10) 4351-4361 (1974).
18. W. Jung and G. S. Newell, Phys. Rev. **132** (2) 648-662 (1963).
19. M. Nisenoff and H. Y. Fan, Phys. Rev. **128** (4) 1605-1613 (1962).
20. Y. H. Lee and J. W. Corbett, Phys. Rev. B **8** (6) 2810-2826 (1973).
21. E. Wu, S. Wu, J. C. Mao, M. X. Mao and G. G. Qin, Sol. State. Comm. **61** (3) 199-202 (1987).

22. G. D. Watkins, in *Radiation Damage in Semiconductors*, ed. P. Baruch, Dunod Paris, p. 97 (1965).
23. J. M. Trombetta and G. D. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* **51** (14) 1103-1105 (1987).
24. J. Coutinho, R. Jones, P. R. Briddon, S. Oberg, L. I. Murin, V. P. Markevich and J. L. Lindstrom, *Phys. Rev. B* **65**, 014109 (2001).
25. H. Lutgemeier and K. Schnitzke, *Phys. Lett. A* **25**, 232 (1967).
26. Y. H. Lee, P. R. Brosious and J. W. Corbett, *Rad. Eff.* **12**, 169-172 (1974).
27. Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev. B* **13** (6) 2653-2666 (1976).
28. P. R. Brosious, in "Def. and Rad. Effects in Semiconductors", 1978. The Inst. of Phys. Conf. Ser., No. 46, 248-257 (1979), Bristol and London.
29. J. W. Corbett and G. D. Watkins, *Phys. Rev.* **138** (2A) 555-560 (1965).
30. K. L. Brower, *Rad. Eff.* **8**, 213 (1971).
31. A. O. Evwaraye and E. Sun, *J. Appl. Phys.* **47**(9), 3776-80 (1976).
32. J. G. de Wit, E. G. Sieverts and C. A. J. Ammerlaan *Phys. Rev.* **B14** (8), 3493 (1976).
33. E. G. Sieverts, S. H. Muller, and C. A. J. Ammerlaan, *Solid State Commun.* **28**, 221 (1978).
34. S. H. Muller, G. M. Tuynman, E. G. Sieverts, and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev. B* **25**, 25 (1982).
35. E. G. Sieverts and J. W. Corbett, *Sol. State Comm.*, **43** (1), 41-46 (1982).
36. P. F. Ermolov, D. E. Karmanov, A. K. Leflat, V. M. Manankov, M. M. Merkin and E. K. Shabalina, *Semiconductors* **36** (10) 1194 (2002).
37. V. A. Khramtsov, V. N. Lomasov, Y. Y. Pilkevich, M. P. Vlasenko, and L.S. Vlasenko, *Phys. Status Solidi A* **109**, 127 (1988).
38. P. F. Lugakov and I. M. Filipov, *Rad. Eff.* **90** (3-4) 297 (1985).
39. G. S. Hwang and W. A. Goddaerd III, *Phys. Rev. B* **65**, 233205 (2002).
40. G. Lindstroem, M. Moll, E. Fretwurst, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **426** 1 (1999).
41. V. P. Markevich, A. R. Peaker, S. B. Lastovskii, L. I. Murin and J. L. Lindstroem, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S2779-89 (2003).
42. E. V. Monakhov, B. S. Avset, A. Hallen, and B. G. Svensson, *Phys. Rev. B* **65**, 233207 (2002).
43. B.R. Gossick, *J. Appl. Phys.* **30** (8) 1214 (1959).
44. R. Radu, I. Pintilie, L. C. Nistor, E. Fretwurst, G. Lindstroem and L. F. Makarenko, *J. Appl. Phys.* **117**, 164503 (2015).

45. J. L. Hastings, S. K. Estreicher and P. A. Fedders, *Phys. Rev. B* **56** (16) 10215 (1997).
46. D. V. Makhov and L. J. Lewis, *Phys. Rev. Lett.* **92** (25) 155504 (2004).
47. H. N. Yousif, D. L. Cowan and J. M. Meese, *J. Appl. Phys.* **55** (5) 1359 (1984).
48. S. – R. G. Christopoulos, E. N. Sgourou, T. Angeletos, R. V. Vovk, A. Chroneos and C. A. Londos, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* **28** 10295 (2017).
49. E. Fretwurst on behalf of the RD50 collaboration. *Nucl. Instrum. Methods A* **552**, 7 (2005).
50. P.F. Lugakov, V.D. Tkachev, V.V. Shusha, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **13** 875 (1979).

Concluzii generale

Obiectivul principal al activității de cercetare prezentate în această lucrare de doctorat a fost acela de a investiga, folosind tehnica de rezonanță electronică de spin, structura atomică și proprietățile impurităților asociate cu defectele punctuale paramagnetice produse prin iradierea cu electroni la fluente mari și energii de 3.5 MeV și 27 MeV, în monocristalele de siliciu crescut prin metoda topirii zonale, dopat de tip n, sărac în oxigen (STFZ), precum și dopat cu oxigen (DOFZ), probe supuse tratamentului termic izocron, în pași de 50 °C, până la $T_{\text{ann}} = 300$ °C.

Una dintre cele mai importante concluzii este aceea că rezultatele originale ale investigațiilor prin RES privind DPPI în probele de siliciu monocristalin produse de fluxuri mari de electroni de 3.5 MeV și 27 MeV, prezentate în cuprinsul acestei teze de doctorat, nu ar fi fost posibile fără proiectarea și realizarea montajului care a permis pompajul optic „*in situ*” al probelor investigate, cu fluxuri intense de radiație monocromatică de 1.06 μm , inclusiv în condiții de măsurători la temperaturi criogenice. Acest montaj a permis, prin captura de electroni excitați optic, ca o serie de defecte de iradiere „tăcute RES” să devină „vizibile RES”.

În urma analizării tuturor rezultatelor experimentale obținute prin tehnica RES, am putut arăta că natura și concentrațiile relative ale defectelor punctuale paramagnetice produse prin iradiere (DPPI) cu electroni la energii și fluente înalte, identificate în probele STFZ și DOFZ, depind de concentrația oxigenului din probe și de energia de iradiere a fasciculului de electroni. Reamintim că în probele STFZ concentrația de oxigen este $c(\text{O}) = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, iar în probele DOFZ concentrația de oxigen este $c(\text{O}) = 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Am raportat faptul că defectele paramagnetice produse prin iradiere, dominante în probele STFZ sunt următoarele grupări de vacanțe cu sarcină negativă: divacanțe ($\text{G7}/[\text{V}_2]^-$), tetravacanțe ($\text{A3}/[\text{V}_4]^-$), pentavacanțe ($\text{PK1}/[\text{V}_5]^-$ și $\text{N}/\text{P1}/[\text{V}_5]^-$), în timp ce în probele DOFZ sunt divacanțele încărcate negativ ($\text{G7}/[\text{V}_2]^-$), defectele de tipul vacanță – oxigen ($\text{B1}/\text{A}/[\text{V} - \text{O}]$) și impurități cum ar fi perechile de tipul interstițialilor oxigen – carbon ($\text{G15}/[\text{C}_i - \text{O}_i]^+$).

Schimbările apărute în mecanismele de formare ale defectelor paramagnetice ajută la explicarea diferențelor care apar în natura și concentrația DPPI. Defectele primare formate prin iradiere sunt vacanțele (care pot migra) și auto-interstițiali care se aglomerează în perechi, dând naștere la divacanțe și di-interstițiali. De asemenea, pot fi capturate de către impurități cum ar fi atomii de oxigen sau cei de carbon, cu formare de perechi de defecte de tipul celor deja amintite, $B1/ A/ [V - O]^-$ și $G15/ [C_i - O_i]^+$.

Concentrația de oxigen din probele pe care le-am investigat nu influențează formarea centrilor paramagnetici de tip divacanță, acesta fiind motivul pentru care în toate probele iradiate am putut observa cantități semnificative de divacanțe, ($G7/ [V_2]^-$).

O altă concluzie semnificativă, notată în urma studiilor realizate, este aceea că natura perechilor de defecte paramagnetice care au în alcătuirea lor oxigen depinde de concentrația oxigenului din probe. Acesta este motivul pentru care în probele DOFZ, cu conținut mărit de oxigen, sunt prezente defecte de tipul $B1/ A/ [V - O]^-$ și $G15/ [C_i - O_i]^+$, pe care nu le-am putut identifica în probele STFZ, având concentrația de oxigen cu un ordin de mărime mai mică. În schimb, în probele STFZ au putut fi identificate doar urme ale defectelor paramagnetice conținând oxigen. În capitoul 4 al acestui manuscris am demonstrat că un ordin de mărime mai mare în concentrația de oxigen, de la $c(O) = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ în probele STFZ la $c(O) = 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ în probele DOFZ influențează puternic natura și concentrația defectelor punctuale dominante, produse prin iradiere cu electroni la doze mari de energie.

Amintim faptul că mecanismele dominante de producere a defectelor paramagnetice prin iradiere în probele STFZ sărace în oxigen sunt producerea unui lanț de vacanțe învecinate în timpul reculurilor secundare de-a lungul drumului pe care îl are particula cu energie înaltă de iradiere, urmată de difuzia și agregarea divacanțelor astfel formate în timpul iradierii. Pentru electronii care au o energie de iradiere mai mare de 10 MeV acest mecanism de formare directă este eficient și difuzia este cel mai probabil influențată mai puțin de energia de iradiere. Având toate aceste informații am putut explica diferențele apărute în natura și concentrația defectelor de tipul micilor grupări de vacanțe care sunt produse în probele STFZ iradiate cu electroni la cele două doze de energie, 3.5 MeV și 27 MeV. Amândouă

mecanismele de formare dau rezultate bune pentru situațiile în care iradierea se face cu energii înalte. În cazul iradierii cu energii joase procesul dominant este difuzia, urmat de agregarea divacanțelor.

Putem concluziona că descompunerea defectelor paramagnetice de forma tetravacanțelor și pentavacanțelor, în urma tratamentului termic izocron la o temperatură mai mare de 200 °C, găsite în probele STFZ iradiate cu electroni la ambele energii înalte, poate fi explicată printr-un proces de formare în cantitate mare a defectelor de tipul divacanțelor, urmat de un proces de difuzie și aglomerare a acestora.

Concluzia generală este aceea că o variație cu un ordin de mărime din concentrația de oxigen în probe este extrem de importantă și influențează direct natura și concentrațiile DPPI dominante, produse prin iradiere cu electroni la fluențe înalte și ulterior prin tratament termic.

Având în vedere că o concentrație mare de oxigen, de ordinul 10^{18} , conduce la favorizarea formării defectelor care au oxigen în componență și transformarea lor în urma tratamentului termic izocron în defecte mari de tipul $[V_n - O_m]$ ($m, n > 1$), putem preciza că în acest mod are loc scăderea notabilă a defectelor paramagnetice care au în componența lor numai grupări de vacanțe, defecte considerate a fi implicate în degradarea accelerată a performanțelor electrice ale detectorilor pe bază de siliciu construiți pentru a urmări fasciculul de radiație accelerată.

În urma analizării rezultatelor obținute din investigațiile RES asupra naturii, producției și stabilității defectelor punctuale paramagnetice produse în probele de siliciu STFZ după iradierea cu electroni la fluență înaltă și doză mare de energie (27 MeV), și „îmbătrânite” la ~ 250 K, timp de ~ 3.5 ani, am ajuns la câteva concluzii importante:

A. Micile grupări/ aglomerări de vacanțe, sub formă de tetravacante încărcate negativ și pentavacante încărcate negativ sunt produse printr-un proces direct, descoperit anterior în probele de siliciu iradiate cu neutroni, dar care până acum nu a fost observat în probele de siliciu iradiate cu electroni la energii joase, sub 5 MeV. Rezultatele experimentale, detaliate în capitolul 5 al tezei de doctorat, indică faptul că mecanismul prin care sunt formate direct aglomerările de defecte, cel care oferă o explicație pentru producerea defectelor în probele de siliciu iradiate cu neutroni, este activ și în cazul iradierii probelor de siliciu cu electroni la energia de 27 MeV (astfel sunt confirmate unele predicții teoretice – referința [50] din capitolul 5).

B. Aglomerările mici de defecte paramagnetice cum ar fi divacanțele încărcate negativ, tetravacanțele și pentavacanțele, cantitățile mici de perechi de interstițiali de tipul oxigen – carbon (G15/ [C_i-O_i]⁺) și defectele de tipul pentavacanțelor (PK1/ [V₅]⁻) cu simetrie joasă, toate observate în probele STFZ investigate imediat după iradierea cu electroni, sunt înlocuite în probele „îmbătrânite” de centri paramagnetici de tipul tetravacanțe neutre, notate P3/ [V₄]⁰. Rezultatul este surprinzător și a fost atribuit unui proces de difuzie al divacanțelor chiar și la temperatură joasă de T = 250 K și la formarea de grupuri/ aglomerări de tetravacanțe care interacționează și se recombina cu centri de defecte de tetravacanțe și pentavacanțe, formați prin iradiere. În urma acestor recombinații rezultă aglomerări de vacanțe care nu se pot observa folosind tehnica RES. Tratamentul termic realizat la temperaturi mai mari poate însă accelera/ grăbi acest proces.

C. Investigațiile realizate pe probele de siliciu STFZ iradiate cu electroni la o energie de 27 MeV indică diferențe între probele de siliciu iradiate cu electroni și probele de siliciu iradiate cu neutroni. În cazul probelor noastre iradiate cu electroni există o rată mică de producere a centrilor de tipul di-interstițiali, rezultat care poate fi atribuit unei rate mici de producere și a unei separări mai mici din cauza iradierii cu electroni. Prin compararea celor două situații în care se produc defecte punctuale paramagnetice am mai putut observa o stabilitate termică diferită a DPPI produse, cel mai probabil explicația fiind aceea că avem de-a face cu un proces mult mai complex.

Lista publicațiilor elaborate pe perioada tezei de doctorat

Articole cotate ISI:

- Joita, AC; Nistor SV, “Production and aging of paramagnetic point defects in P-doped floating zone silicon irradiated with high fluence 27 MeV electrons”, Journal of Applied Physics, vol 123, issue 16, pag. 161531, 2018.
DOI 10.1063/1.4998518
- Joita, AC; Nistor, SV, “Production and annealing of the paramagnetic defects in as-grown and oxygen doped floating zone silicon irradiated with high fluence 3.5 MeV and 27 MeV electrons”, Materials Science in Semiconductor Processing, vol 83, pag 1-11, 2018.
DOI 10.1016/j.mssp.2018.04.003
- Nistor, SV; Nistor, LC; Joita, AC; Vlaicu, AM, “Presence and distribution of impurity defects in crystalline cubic boron nitride. A spectroscopic study”, Radiation Measurements, vol 123, pag 21-25, 2019.
DOI 10.1016/j.radmeas.2019.02.003
- Nistor, SV; Joita, AC, “Modular High-Intensity Monochromatic In Situ Illumination Set-Up for Investigating ESR Photoactive Centers in Semiconductors”, Applied Magnetic Resonance, vol 51, issue 3, pag 287-296, 2020.
DOI 10.1007/s00723-019-01183-z

Prezentări la conferințe internaționale:

- Conferința “International Conference on Defects in Insulating Materials”, ICDIM 2016, perioada 10-15 iulie 2016, Lyon, Franța, participare cu prezentare de tip poster, cu titlul “*Paramagnetic defects produced by high radiation doses in silicon detector material*”, A.C. Joita, S. V. Nistor, I. Pintilie.
- Conferința ROCAM 2017, 11-14 iulie 2017, București, România, prezentare orală, cu titlul “*ESR of irradiation point defects in pure and ¹⁷O doped Si-FZ single crystals at high doses of 3.5MeV electrons*”, A. C. Joita, S. V. Nistor and I. Pintilie.
- Conferința “The 10th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation”, LUMDETR 2018, Praga, Cehia, în perioada 9-14 septembrie 2018, prezentare tip poster, cu titlul: “*Impurity type defects in crystalline cubic boron nitride. A correlated ESR, SEM and CL study on cBN crystals*”, A. C. Joita, S.V. Nistor, L.C. Nistor si A.M.Vlaicu. De asemenea, am fost coautoare la prezentarea orală: “*About the nature and distribution of defects in crystalline cubic boron nitride wide band-gap semiconductor*”, S. V. Nistor, L. C. Nistor, A. M. Vlaicu si A. C. Joita.
- Școala de vară cu titlul “The 13th International Summer Schools on Nanoscience & Nanotechnologies, Organic Electronics & Nanomedicine, desfășurată în perioada 29 iunie – 6 iulie 2019 în Thessaloniki, Grecia.
- Conferința internațională cu titlul “The 16th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies”, NN19, desfășurată la Thessaloniki, în perioada 2-5 iulie 2019, cu o prezentare de tip poster: “*Nanoaggregates of impurities in superhard cubic boron nitride crystals*”, A.C. Joita, S. V. Nistor, L. C. Nistor, R. F. Negrea.
- Conferința internațională cu titlul “Conference of the Romanian Electron Microscopy Society”, CREMS, desfășurată în perioada 23-25 octombrie 2019 la Poiana Brasov, Romania, fiind unul dintre autorii posterului “*Atomic impurity defects in crystalline cubic boron nitride semiconductor*”, S. V. Nistor, L.C. Nistor, A.C. Joita.

