

**ŠIAULIŲ UNIVERSITETO  
GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETO  
FIZIKOS KATEDRA**

**IRMA RAŠČIŪTĖ**

**TAŠKINIŲ DEFEKTŲ TYRIMAS SILICYJE ANALIZUOJANT INFRARAUDONŲJŲ  
SPINDULIŲ ABSORBCINIUS SPEKTRUS**

Magistro studijų programos Fizika

**MAGISTRO DARBAS**

Mokslinis vadovas  
dr. Žilvinas Norgėla

Šiauliai,  
2010

## **PADĖKA**

Nuoširdžiai dėkoju moksliniam vadovui, dr. Žilvinui Norgėlai, už vertingas mokslines konsultacijas, pastabas, patarimus, kantrybę ir nuoseklų vadovavimą, rašant mokslinį darbą.

Dėkoju visam Fizikos katedros dėstytojų kolektyvui už žinias, įgytas per visus studijų metus.

Pagarbiai,

I. Raščiūtė

# TURINYS

<b>IVADAS</b> .....	5
<b>1. RADIACINIS POVEIKIS – DEFEKTAI SILICYJE</b> .....	7
1.1. Defektų klasifikacija.....	7
1.2. Rentgeno spinduliuotė ir jos sąveikos su medžiaga dėsninčiai.....	10
<b>2. DEFEKTŲ TYRIMO METODŲ YPATUMAI</b> .....	14
2.1. Giliųjų lygmenų talpinė spektroskopija (DLTS).....	14
2.2. Antrinių jonų masių spektroskopija (SIMS) .....	15
2.3. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija.....	16
2.4. Infraraudonųjų (IR) spindulių spektroskopija.....	17
2.5. Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FT- IR) .....	19
<b>3. TAŠKINIŲ DEFEKTŲ YPATUMAI SILICIO MONOKRISTALUOSE, APŠVITINUS RENTGENO SPINDULIUOTE</b> .....	21
3.1. Spinduliuotės sukurti defektai bei jų kompleksai.....	21
3.2. C <sub>i</sub> ir O <sub>i</sub> defektų identifikavimo parametrai, taikant FT - IR spektroskopiją.....	30
3.3. VO, VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O kompleksų koncentracijos identifikavimas, taikant FT- IR spektroskopiją.....	37
<b>4. EKSPERIMENTO REZULTATAI</b> .....	49
4.1. Kiekybinė analizė.....	49
<b>IŠVADOS</b> .....	60
<b>LITERATŪRA</b> .....	61
<b>PRIEDAI</b> .....	66

## ANOTACIJA

Magistro darbą sudaro įvadas, 4 skyriai, 11 poskyrių, išvados, 60 literatūros šaltinių, priedai. Darbe pateikti 33 paveikslai. Darbo apimtis 64 puslapiai (su priedais 74 puslapiai).

Darbe nagrinėjami Cz - Si Rentgeno spinduliuote generuoti taškiniai radiaciniai defektai bei jų kompleksai. Pirmame skyriuje išnagrinėta taškinių defektų klasifikacija bei Rentgeno spinduliuotės sąveikos su medžiaga dėsniumi. Antrame skyriuje aptarti defektų tyrimo metodų ypatumai. Trečiame skyriuje išanalizuoti silicio monokristale spinduliuotės sukurti defektai bei jų kompleksai, defektų įtaka kristalo fizikinėms savybėms. Aptiriamos defektų identifikavimo galimybės taikant FT – IR spektroskopiją. Ketvirtame skyriuje pateikta absorbcijos spektrų analizė. Taip pat įvertinti pagrindinių priemaišų  $O_i$  ir  $C_s$ , Cz - Si koncentracijos pokyčiai, bandant juos susieti su defektų reakcijomis, vykstančiomis kristale.

Prieduose pateikiami skaičiavimai atlikti MathCad programa bei kompaktinė plokštelė.

## ANNOTATION

Master's thesis consists of an introduction, 4 chapters, 11 subchapters, conclusions, 60 references of literature, attachments. In the work are presents 33 pictures. The work comprises 64 pages (with attachments there are 74 pages).

The work deals with Cz-Si X-ray generation point defects and their complexes. The first chapter examined point defect classification and X-ray radiations of interaction with the material. The second chapter discussed the investigative modalities of defects. The third chapter analyzed create radiations defects and their complexes, created in the silicon single crystal and the influence of crystal defects physical properties. Discussed the possibility of defects identification by using FT - IR spectroscopy. The fourth chapter in the analysis of the absorption spectra. Also evaluated the main impurities  $O_i$  and  $C_s$ , Cz - Si concentration changes in an attempt to associate them with the defect reactions, taking place in a crystal.

The annexes contain a MathCad calculations and compact disk.

## **ĮVADAS**

Radiaciniais defektais vadinami lokalūs kristalo struktūros pakitimai veikiant elektromagnetinei arba korpuskulinei spinduliuotei. Įvairių rūšių spinduliuotei veikiant kristalą, jame gali atsirasti pavieniai taškiniai defektai: vakansijos, tarpmazginiai atomai, priemaišiniai atomai gardelės mazguose ir tarpmazgiuose, defektų kompleksai ir t.t. Šie defektai gali stipriai įtakoti kristalo fizines savybes. Radiaciniams defektams silicio (Si) monokristaluose tirti naudojama įvairių rūšių spinduliuotė: 10 keV - 2 MeV energijos elektronai, jonai, neutronai, protonai,  $\gamma$  spinduliai. Atsiradus defektui arba kompleksui sutrinka kristalo struktūros periodiškumas. Dėl to draustinėje juostoje atsiranda papildomi energetiniai lygmenys. Defektų energetiniai lygmenys tiriami EPR (Electron Paramagnetic Resonance), LVM (Localized Vibration Mode), DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), IR spektroskopijos metodais.

Šiuo metu 1 ÷ 50 keV energijos minkštoji Rentgeno spinduliuotė pradedama plačiai naudoti įvairiose technikos srityse. Todėl jos sąveika su medžiagomis yra pakankamai įdomi ir svarbi problema moksliniu požiūriu.

Šiame darbe aptarsime radiacinių defektų generacijos mechanizmus, galimas vakansijų būsenas, galimą kompleksų formavimąsi, jų energetinius lygmenis bei tyrimo metodus. Taip pat pabandysime eksperimentiškai identifikuoti p – Si Rentgeno spinduliuote generuojamus radiacinius defektus.

## **TYRIMO HIPOTEZĖ**

Veikiant minkštąja Rentgeno spinduliuote p - tipo Si bandinyje generuojami taškiniai defektai  $V$  ir  $I$ , kurie gali reaguoti su kitais, jau esančiais kristale taškiniais defektais, sudarydami kompleksus.

## **TYRIMO TIKSLAS**

Ištirti taškinius radiacinius defektus silicyje, taikant infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodus bei identifikuoti galimas defektų reakcijas. Eksperimento rezultatus lyginant su duomenimis, pateikiamais mokslinėje literatūroje, įvertinti  $O_i$  ir  $C_s$  koncentracijas bandiniuose paveiktuose ir nepaveikstuose Rentgeno spinduliuote.

## **DARBO UŽDAVINIAI**

- Išanalizuoti mokslinę literatūrą skirtą radiacinių defektų tyrimo metodams.
- Susipažinti su radiacinių defektų generacijos mechanizmais.
- Įvertinti minkštąja Rentgeno spinduliuote Si monokristale generuotus defektus bei apibendrinti eksperimento metu gautus duomenis.

## **TYRIMO OBJEKTAS**

- Radiaciniai defektai silicio monokristale.

## **TYRIMO METODAI:**

- Mokslinės literatūros analizė, leidusi pagrįsti vakansijų susidarymą silicio monokristaluose sampratą.
- Eksperimentinė identifikacija p – Si Rentgeno spinduliuote generuojamų radiacinių defektų.

# I. RADIACINIS POVEIKIS - DEFEKTAI SILICYJE

## 1.1. Defektų klasifikacija

Kristale visada yra defektų, kurie keičia jo kietumą, skaidrumą, elektrinį laidumą, jautrumą šviesai ir t.t. Realiame kristale daugelis savybių priklauso nuo defektų struktūros. Nukrypimas nuo tobulosios gardelės vadinamas defektu. Jie gali būti laikinieji ir pastovūs. Laikinieji defektai atsiranda, kai kristalą paveikiame mechaniškai, šiluminiais ar elektromagnetiniais svyravimais ir t.t. (pasireiškia dėl kristalinės gardelės mazgų šiluminių virpesių apie pusiausvyros padėtis) (Шаскоьлская, 1984).

Pastovūs defektai gali būti:

1. taškiniai (tarpmazginiai atomai, vakansijos, priemaišos atomai),
2. linijiniai (ribinės ir sraigtinės dislokacijos),
3. plokštuminiai (kristalitų ribos),
4. tūriniai (uždaros ir atviros poros, įtrūkimai, kiaurymės, intarpai) (Кашкаров, 1999).

Taškiniai defektai savo ruožtu gali būti **energetiniai**, **elektroniniai** ir **atominiai**.

Aukštesnėse temperatūrose susidaro **taškiniai energetiniai defektai**. Gardelės atomams svyruojant apie pusiausvyros padėtį, jie nukrypsta nuo pusiausvyros padėties tai į vieną, tai į kitą pusę ir translacinė simetrija pažeidžiama. Kita taškinių defektų rūšis stebima tuomet, kai kurie gardelės atomai sužadunami veikiant Rentgeno,  $\gamma$  spindulių ar  $\alpha$  dalelių srautu.

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

**Taškiniai atominiai defektai** susidaro tuomet, kai atskiruose taškuose pažeidžiama erdvinės gardelės struktūra, nekeičiant elektronų koncentracijos.

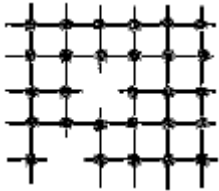
Taškiniai kristalo defektai gali atsirasti aukštoje temperatūroje. Atomų šiluminių virpesių energija kristale, pasiskirsto netolygiai. Kai kurie atomai gali įgyti tiek energijos, kad jos pakanka suardyti ryšiams su gretimais atomais. Tokie atomai palieka pusiausvyros padėtį gardelės mazge. Atsiranda tuščias kristalo gardelės mazgas (vakansija) ir dislokuotas tarp mazgų atomas. Tokio tipo defektai vadinami Frenkelio defektais (1 pav.). Jam susidaryti reikia apie 14 – 35 eV energijos (Štaras, 1995).



**1 pav.** Frenkelio defektas ([www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf](http://www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf))

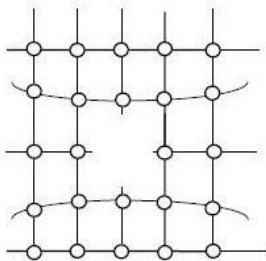
**Vakansijos** - tai neužimti mazgai gardelėje. Jos žymimos simboliu  $V$ . Joniniuose kristaluose vakansijos gali būti katijoninės  $V^+$  ir anijoninės  $V^-$ . Vakansijų atsiradimo priežastis yra paprasta: atomų šiluminės energijos yra nevienodos, todėl kai kurie atomai gali įgyti pakankamai energijos ir iš mazgo pereiti į tarpmazgį.

Vakansija gali atsirasti išgaravus atomui iš kristalo paviršinio sluoksnio, o po to įsiskverbti į kristalą. Tokio tipo defektai vadinami Šotki (W.Schottky) defektais (2 pav.)(Štaras, 1995).



**2 pav.** Šotki defektas ([www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf](http://www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf))

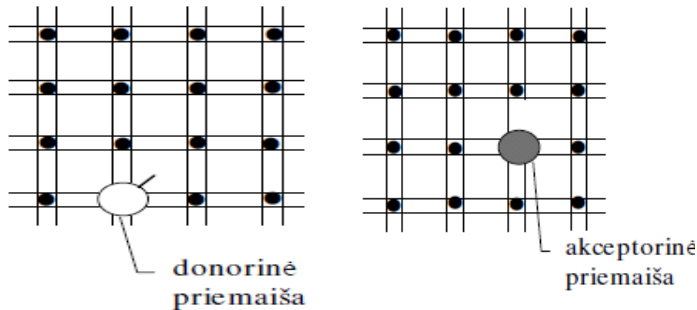
Pačios vakansijos ir tarpmazginiai atomai pakeičia šalia šių defektų esančių atomų energetinę padėtį (3 pav.).



**3 pav.** Kristalinės gardelės deformacija esant vakansijai ([www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf](http://www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf)).

Taškinių defektų priežastimi gali būti kitokie (priemaišų) atomai arba jonai gardelės mazguose, ar tarpmazgiuose (4 pav.) (Štaras, 1995).





**4 pav.** Priemaišiniai defektai ([www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf](http://www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf))

Įvedant į kristalus joninius atomus, formuojasi priemaišiniai centrai. Jei jonizuotas atomas atsiduria mazge, jis vadinamas pakeitimo defektu, o jei tarpmazgyje, tai vadinamas įvesties defektu. Esant atitinkamoms sąlygoms, taškiniai defektai gali sudaryti divakansijų ( $V_2$ ) kompleksus, multivakansijas ( $V_n$ ), o taip pat kompleksus su atomų priemaišomis. Pavyzdžiui, germanis ir silicis, charakteringas defektas yra vakansijų kompleksui – deguonis ir vakansija - V grupės elementas, literatūroje atitinkamai vadinamas *A* - centru ir *E* - centru (Горелик, 2002).

Galimi **radiaciniai taškiniai defektai**, kurie atsiranda apšaudant kristalą didelės energijos dalelių srautu (elektronais, protonais, jonais, neutronais). Žinomi du radiacinių defektų generacijos mechanizmai (George, 2002):

1. Smūginis mechanizmas (įvykus tiesioginiam greitos dalelės susidūrimui su kristalo gardelės atomu).
2. Elektroninės kristalo sistemos sužadimas.

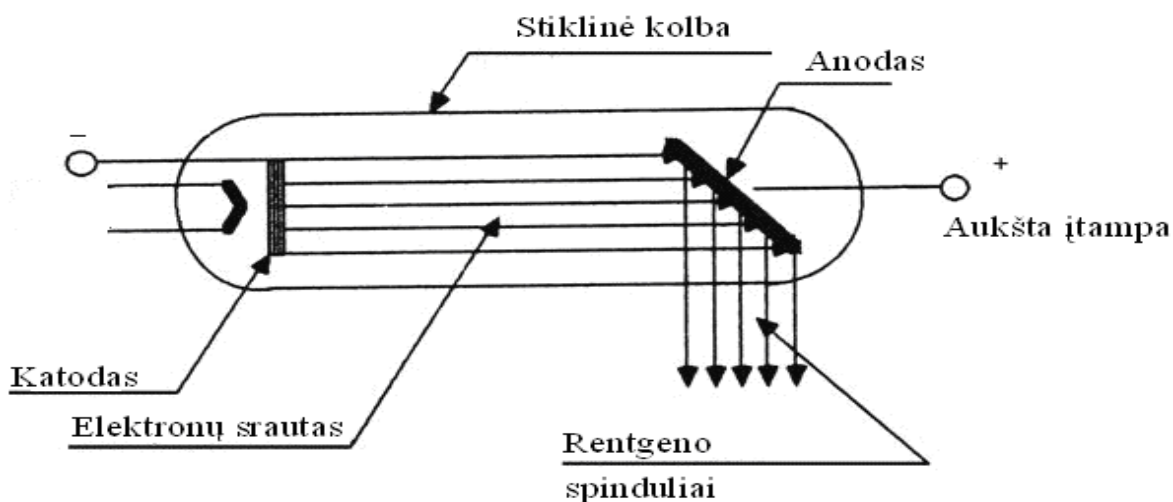
Smūginis mechanizmas būdingas tik toms dalelėms, kurios turi didelį judesio kiekį, t.y. elektronams, jonams, neutronams (Горелик, 2002). Elektromagnetinė spinduliuotė ( $\gamma$  spinduliai ir Rentgeno spinduliai) negali išmušti atomų iš gardelės mazgų tiesioginio susidūrimo metu, bet jos kvantai gali perduoti dalį savo energijos gardelės atomo elektronams branduolinio fotoefekto metu ir tokiu būdu sąlygoti radiacinių defektų atsiradimą.

Radiaciniai defektai silicyje labai skirtingi (Khirunenکو ir kt., 2005). Pagal jų formavimo mechanizmą gali būti skirstomi į pirminius ir antrinius. Pirminiams priskiriami defektai, kurie susiformuoja iš karto, kai nutraukiami ryšiai. Tai gali būti vakansijos, tarpmazginiai atomai, nedidelės sankaupos paprastų defektų. Antriniam defektams formotis reikalingas laikas taškinių defektų migracijai bei jų jungimuisi tarpusavyje su priemaišomis, ar kitokiais kristalinės gardelės trūkumais (Фексиллова и др., 2004).

## 1.2. Rentgeno spinduliuotė ir jos sąveikos su medžiaga dėsniumai

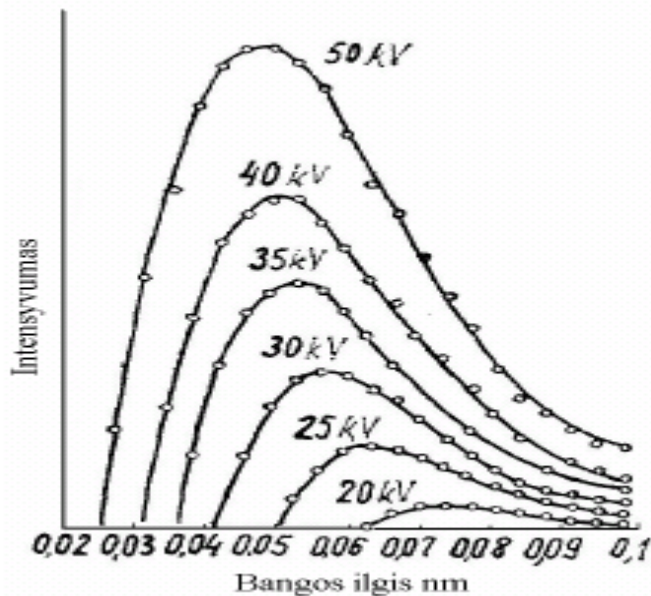
Rentgeno spinduliai prasiskverbia per įvairias medžiagas, absorbuodami jas skirtingai. Šia savybe pagrįstas taip vadinamas apšvitinimas Rentgeno spinduliais (Курмаев, 1988). Rentgeno spinduliai tai yra elektromagnetinės bangos, kurių bangos ilgis yra 10 - 0,01 nm, dažnis nuo 30 iki 30 000 PHz, o fotonų energija – 0,1 - 100 keV. Rentgeno diapazonas dar skirstomas į minkštąjį (mažiausios energijos) ir kietąjį (didžiausios energijos) Rentgeno spinduliavimą. Trumpieji Rentgeno spinduliai ( $\lambda < 0.2 \text{ nm}$ ) yra labai skvarbūs, jie vadinami kietaisiais spinduliais, o ilgieji – mažiau skvarbūs, ir vadinami minkštaisiais spinduliais (Širvaitis, 1978).

Rentgeno vamzdis yra elektrovakuuminis prietaisas (5 pav.). Jo pagrindinės dalys – katodas (elektronų šaltinis) bei anodas, kuris dar vadinamas antikatodu (Rentgeno spindulių šaltinis) ir sandarus balionas (stiklinis arba stiklo ir metalo). Anodas gaminamas iš sunkiųjų metalų (Cu, Pt ir kt.). Elektronus greitina tarp katodo ir anodo sudaryta aukšta įtampa  $U$ . Ji būna nuo kelių dešimčių  $kV$  iki milijonų voltų. Greitieji elektronai, susidūrę su anodu, stabdomi. Didžioji elektronų energijos dalis virsta šiluma ir tik maža dalis ( $\sim 0.1 \div 5 \%$ ) – Rentgeno spinduliais. 5 paveiksle pateikta Rentgeno vamzdžio schema.



5 pav. Rentgeno vamzdis (<http://yur-gulov.narod.ru/doc/dok.htm>)

Iš Rentgeno vamzdžio spinduliuojamas spindulių spektras yra maišytas: jis susideda iš nenutrūkstamo (baltojo) ir diskretaus (būdingojo). Jų skirtingi kūrimosi mechanizmai (Горелик, 2002). Kol įtampa vamzdyje, o tuo pačiu ir elektronų energija nepasiekia tam tikros vertės, Rentgeno spinduliuotė sklaidžia patys stabdomi elektronai. Kadangi nevienoda jų energijos dalis virsta šiluma, šių spindulių bangos ilgiai taip pat būna skirtingi. Stabdant elektronų srautą, sužadinama stabdomoji spinduliuotė. Stabdomosios spinduliuotės spektras yra ištisinis ("baltasis" spektras (6 pav)).



**6 pav.** Stabdomosios Rentgeno spinduliuotės ištisinis spektras (Tamulevičius, 2005)

Stabdant elektronus gaunamas ištisinis spektras su nenutrūkstamu energijų pasiskirstymu nuo bangos ilgio. Maksimali elektronų pluošto energija nusako minimalų bangos ilgį (Å):

$$\lambda_{\min} = ch/ev = 12,39/v \quad (1.1)$$

čia,  $v$  – potencialų skirtumas Rentgeno vamzdyje, greitinantis elektronus (kV).

Pasiskirstymo maksimumas yra ties:

$$\lambda_{\max} = (3/2) \cdot \lambda_{\min} \quad (1.2)$$

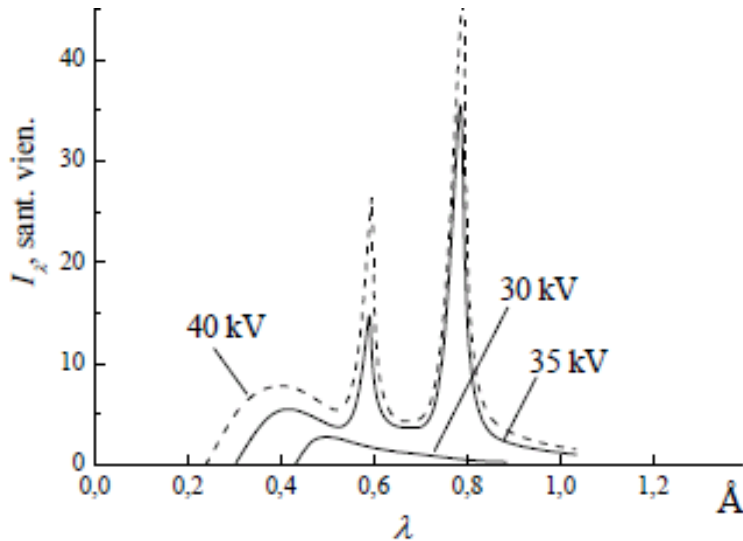
Ilgabangę sritį riboja Rentgeno vamzdžio medžiagos skaidrumas ir sugertis ore. Ištisinio spektro intensyvumas:

$$I_S = k_I \cdot i \cdot v^2 \cdot Z, \quad (1.3)$$

čia,  $k_I$  - proporcingumo koeficientas,  $i$  - srovės stipris,  $v$  - potencialų skirtumas,  $Z$  - atominis skaičius (Mekys, 2008).

Į anodą krintančių elektronų energijai viršijus tam tikrą ribą, ištisinio spektro fone pasirodo spinduliuotės spektras, kuris sudarytas iš atskirų linijų (7 pav.). Ši spinduliuotė yra vadinama būdingąja Rentgeno spinduliuote, nes ji „apibūdina“ anodo medžiagą: kiekvieną liniją atitinkantis bangos ilgis priklauso tik nuo medžiagos prigimties ir nepriklauso nuo greitinimo įtampos. Kiekvieno elemento Rentgeno spindulių būdingasis spektras nepriklauso nuo to, ar elementas yra chemiškai susijungęs su kitais elementais, ar ne (Fewster, 2000).

Rentgeno linijinių spektrų serijos susideda iš nedaug linijų. Skirtingų elementų spektruose randamos to paties tipo linijų serijos besiskiriančios tik tuo, kad sunkesniųjų elementų atitinkamos serijos yra pasislinkusios į trumpesniųjų bangų sritį. Būdingosios Rentgeno spinduliuotės linijų išsidėstymas spektruose yra dėsningas: linijos sudaro serijas, esančias įvairiose spektro vietose.



**7 pav.** Būdingosios Rentgeno spinduliuotės spektras (Širvaitis, 1978)

Šis Rentgeno spinduliavimas yra susijęs su procesais, vykstančiais gilesniuose atomo elektronų sluoksniuose, todėl Rentgeno spindulių linijinis spektras yra individuali elemento charakteristika (Karenauskaitė, 2002).

Būdingojo spektro intensyvumas yra:

$$I_{char} = k_2 \cdot i \cdot (v - v_B)^n \quad (1.4)$$

čia,  $k_2$  - proporcingumo koeficientas,  $n$  - iš eksperimento randamas koeficientas, kurio vertė 1.7.

Krintantys į medžiagą Rentgeno spinduliai sąveikauja su jos atomais. Stebimi procesai: sklaida be energijos pasikeitimo (koherentinė), nedideli energijos praradimai dėl netamprios sklaidos (Komptono sklaida), fotonų sugertis, dėl kurios atomas jonizuojamas (ar sužadinas), tuomet energija gali būti išspinduliuojama fotoelektronu arba nauju fotonu (fluorescencija), kurio energija atitinka sužadinto atomo būdingąjį spektrą (Širvaitis, 1978).

Lengviems elementams (pvz., angliai) Komptono sklaidos intensyvumas 5 - 6 kartus stipresnis nei koherentinis, sunkiems - silpnesnis.

Rentgeno spinduliuotei skverbiančiai į medžiagą, jos intensyvumas dėl sklaidos ir dalinės sugerties silpnėja. Rentgeno spinduliuotės intensyvumas sklindant kristale mažėja eksponentės dėsniu :

$$I_B = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.5)$$

čia,  $\alpha$  – sugertiems koeficientas,  $x$  – tiriamos medžiagos storis. Naudojami ir masiniai sugerties koeficientai:  $\alpha/\rho$ , kur  $\rho$  - sugeriamos medžiagos masės tankis. Jei sugėriklyje yra keli elementai su savais  $\alpha$  bei koncentracijomis  $c_i$  (%), tai efektyvusis koeficientas:

$$\alpha_{ef} / \rho = \sum_i (\alpha / \rho) \cdot c_i. \quad (1.6)$$

Esant mažos energijos spinduliutei, pirminė sąveika su medžiaga vyksta fotoabsorbciniu ir koherentinės sklaidos mechanizmais (Mekys, 2008).

## II. DEFEKTŲ TYRIMO METODŲ YPATUMAI

Medžiagų sandarai bei jų cheminiams pokyčiams nustatyti, naudojami spektrinės analizės metodai. Šios analizės metodų pranašumas yra tas, kad tiriamoji medžiaga nesuardoma, o tyrimo metodikos lengvai modifikuojamos ir automatizuojamos. Be to, spektrine analize galima nustatyti nedidelius medžiagų kiekius, netgi pakankamai sudėtingose sistemose.

Spektroskopija - tyrimo sritis, nagrinėjanti elektromagnetinės spinduliuotės ir medžiagos sąveiką. Šios sąveikos rezultatas gali būti spinduliuotės energijos tam tikros dalies sugėrimas (absorbicija) arba elektromagnetinis spinduliavimas (emisija) (Mickevičius, 1998).

Spektroskopiją galima skirstyti pagal tris kriterijus:

1. Pagal spinduliuotės energijos pokytį sąveikos su medžiaga metu, galima išskirti absorbcinę (sugeriančią spinduliuotę), emisinę (išskiriančią spinduliuotę) ir sklaidos spektroskopiją.

2. Pagal medžiagos molekulių kitimą po sąveikos arba sąveikos metu, spektroskopiją galima skirstyti į elektroninę, osciliacinę (vibracinę), rotacinę, elektronų paramagnetinio rezonanso (EPR), branduolių magnetinio rezonanso (BMR).

3. Pagal bangų ilgį (energijos dydį), atitinkantį spinduliuotę, galima skirstyti į radijo bangų, mikrobangų, infraraudonąją (IR), ultravioletinę (UV) ir regimosios šviesos (RŠ) (Buika, 2001).

Spektroskopinio tyrimo rezultatas dažniausiai pateikiamas spektro pavidalu.

### 2.1. Giliųjų lygmenų talpinė spektroskopija (DLTS).

Giliųjų lygmenų talpinė spektroskopija yra viena patikimiausių ir jautriausių metodų, įvairių elektronikos medžiagų, technologinių, radiacinių ir kitų kristalinės struktūros elektriškai aktyvių defektų identifikacijai bei jų tankio ir efektyvaus skerspjūvio įvertinimui (Markvart, 1994).

Giliųjų lygmenų talpinė spektroskopija (DLTS) naudojama silicio juostos plyšiuose esančių energijų, iš naujo susijungusių centrų koncentracijai bei tapatumui nustatyti. Norint atlikti matavimus, reikia pasigaminti Schottky diodus. Matavimų metu diodas laikomas stabiliai nukreiptas prieš spindulį, ir yra veikiamas sumažintu pulsuojančiu spinduliu. Šių spindulių dydis gali būti naudojamas parenkant zondavimo gylį. Kai diodas nukreiptas prieš spindulį, vietos krūvio sritis yra plačiausia ir eikvoja daugumą pernešėjų. Pulso momentu dauguma pernešėjų pasislenka į prieš tai buvusią išseikvotą sritį ir pakeliui pripildo kai kurias gaudykles. Kai tik diodas grįžta į priešingo nukrypimo padėtį, dauguma

laisvų pernešėjų greitai pajuda iš vietos krūvio srities. Gaudyklės atpalaiduoja daugumą prieš tai sugautų pernešėjų, ir bendra užimtų gaudyklių koncentracija eksponentiškai krinta tam tikrą, pastovų kiekvienai gaudyklės rūšiai, laiką. Tokia emisija gali būti nustatyta tikrinant trumpalaikį diodo talpinės varžos pasikeitimą. Talpinės varžos smukimo laiko konstanta sumažėja kartu su padidėjusia temperatūra, todėl kai kurios gaudyklės gali pernelyg greitai ištuštėti ir jų neįmanoma išmatuoti esant kambario temperatūrai. Dėl šios priežasties DLTS duomenys renkami temperatūrų intervale – nuo kambario temperatūros iki kriogeninės temperatūros (Marcinkevičius, 2007).

DLTS spektro rinkimo metu parenkamas rodiklių langas, kuris nustato du laiko taškus trumpalaikiame smukime ir kuriuose matuojama talpinė varža. Talpinių varžų skirtumų kreivė šiuose dviejuose laiko taškuose temperatūros atžvilgiu ir yra DLTS spektras. Esant aukštomis temperatūroms, gaudyklė gali ištuštėti per greitai po to, kai impulsas buvo pamatuotas. Taigi, smukimas vyksta prieš rodiklių langą, todėl talpinės varžos pasikeitimas yra lygus nuliui. Esant pakankamai žemoms temperatūroms gaudyklės ištuštėja pernelyg lėtai, kad talpinės varžos pasikeitimas būtų užfiksuotas rodiklių lange, todėl ir šiuo atveju talpinės varžos pasikeitimas yra lygus nuliui. Tarp aukštų ir žemų temperatūrų išmatuoti talpinės varžos pasikeitimai nustatomi rodiklių lange. Viršūnių vietos DLTS spektre yra susijusios gaudyklės tapatumu, o viršūnės aukštis susijęs su gaudyklių koncentracija.

## **2.2. Antrinių jonų masių spektroskopija (SIMS)**

Antrinių jonų masių spektroskopija (SIMS) – tai medžiagų paviršiaus analizės metodas, kai bandinys bombarduojamas pirminių jonų šaltiniu, su tolesne antrinių jonų analize, masių spektrometrijos būdu.

SIMS metodas teikia informaciją apie paviršių, kurio plotas nuo kelių kvadratinių milimetrų iki submikronų skalės. Antrinių jonų masių spektrometrija plačiai naudojama puslaidininkių, plonų plėvelių ir kietųjų kūnų elementinei analizei. Pirminių jonų pluoštelis gali būti sufokusuotas iki 1  $\mu\text{m}$  diametro dėmės, bandinio paviršiuje. Skenuojant bandinio paviršių, gaunama informacija apie elementų pasiskirstymą pagal koordinatę paviršiaus plokštumoje, su mikronų skiriamąja geba (Khirunenka, 2005). SIMS analizės metu, bandinio paviršius šiek tiek ardomas – arti paviršiaus esantys atomai nugarinami (nudulkinami). Nugarinimas yra labai silpnas, jei eksperimento metu pažeidžiama ne didesnė kaip dešimtoji monosluoksnio dalis.

SIMS atveju, kaip energijos šaltinis yra jonų srautas, naudojami tokie jonai, kaip  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{O}^{+2}$ ,  $\text{Ga}^+$  ar kiti, kurie sukelia antrinių jonų emisiją iš bombarduojamo paviršiaus. Jonų energija siekia nuo 1 iki 30 keV. Smūgiuojant jonams į medžiagos paviršių, tyrinėjamas SIMS bandinio paviršius, jį bombarduojant didelės energijos jonais (pirminiais jonais). Asitrenkęs jonų spindulys, susimaišo su bandinio atomais nuo 1 iki 10  $\mu\text{m}$  gylyje ir pašalina medžiagą. SIMS atveju nugarinimo greičiai siekia nuo 0.5 iki 5 nm/s. Šie greičiai priklauso nuo pirminio spindulio intensyvumo, bandinio medžiagos bei kristalo orientacijos. Kai medžiaga pašalinama, gaunami duomenys – koncentracijos profilis su gyliu. Atomai yra analizuojami masės spektrometru ir identifikuojami pagal masės ir krūvio santykį (Flewitt, 1994). Kai išmušami neutralūs atomai (katodinis išpurškimas) ir jonai (antrinė joninė emisija), vyksta bandinio paviršiaus erozija. Katodinis išpurškimas apima tik 2 - 3 atominius paviršiaus sluoksnius. Todėl ne visuomet išpurškiamo paviršiaus sudėtis atitinka tikrovę. Tai surišta su atomų susimaišymu, implantacija ir selektyviu ryškinimu. Vykstant jonizacijai, išmuštų iš paviršiaus dalelių sraute, pastebimi teigiami ir neigiami jonai. Antriniai jonai perduoda informaciją apie cheminę bandinio sudėtį. Atomų koncentracija mėginiuose yra susijusi su duoto elemento aptikimo skaičiumi per laiko vienetą. Neutralūs atomai negali būti aptinkami, tačiau ne visi išmesti atomai gali būti jonizuoti

Tyrinėti galima bet kokios kietos medžiagos bandinį, mažesnę nei 1  $\text{cm}^2$  (Downard, 2004).

### 2.3. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija

Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (XPS) – tai vienas iš spektroskopijos metodų, kai bandinys apšviečiamas monochromatiniais Rentgeno spinduliais, sukeliančiais elektronų emisiją iš ~3 nm storio paviršinio bandinio sluoksnio. Šiuo metodu galima nustatyti elementinę medžiagos sudėtį ir cheminius ryšius. XPS metodu analizuojamas elektronų, išmuštų iš atomų, energetinis spektras, veikiant pirminiams Rentgeno spinduliams. Atomų energetinis spektras pateikia informaciją apie pagrindinius lygius atomuose ir valentinėje zonoje. Informacija gaunama iš fotoelektronų emisijos smailių poslinkių (Kohli, 2007). Gylis, iš kurio gaunama informacija, siekia iki 10 nm. Kampą tarp Rentgeno spindulio ir bandinio galima keisti 30 - 90° diapazone. Kaip Rentgeno spindulių šaltinis naudojamas dvigubas Al/Mg anodas. Sužadinančio Rentgeno spindulio  $\alpha = 1253.6 \text{ eV}$  (linijinis plotis pusiniame aukštyje 0.7 eV) (Woodruff, 1994).

Tiriant homogeninio bandinio paviršių, fotoelektronų spektro charakteristinės linijos intensyvumas išreiškiamas santykiu, kuris įvertina eksponentinį elektronų srauto susilpnėjimą priklausomai nuo gylis:



$$I_j = K \times \sigma_j \times \sum_{j=1}^{\infty} N_{j,i} \exp(-z_j / \lambda_j) \quad (1.7)$$

kur,

$K$  – pastovioji, charakterizuojanti analizės pravedimo sąlygas ir spektrometro parametrus,

$\sigma_j$  – fotojonizacijos skerspjūvis nagrinėjamam lygiui  $j$  atome,

$N_{j,i}$  – analizuojamo elemento atominė koncentracija,

$\lambda_j$  – fotoelektronų su kinetine energija  $E_{kin}$  efektyvinis išėjimo gylis,

$z_j = i \times L$  – atstumas, kurį fotoelektronai praeina tiriamame bandinyje,

$i$  – atominių plokštumų skaičius,

$L$  – atomo skersmuo (Будраф, 1989).

XPS naudojama visų elementų, išskyrus vandenilį ir helį, kokybinei analizei atlikti. Šio metodo galimybės yra ribotos, kada tyrinėjami heterogeninių bandinių paviršiai, nes sudėtis pagal gylį nevienoda ir elektroninė emisija nėra izotropinė.

## 2.4. Infraraudonųjų (IR) spindulių spektroskopija

Infraraudonųjų (IR) spindulių spektroskopija yra viena dažniausiai naudojamų spektroskopijos technikų, viena iš pagrindinių taškinių radiacinių defektų identifikavimo metodų. Pagrindinė IR spektroskopinės analizės užduotis - nustatyti bandinio chemines sudedamąsias grupes. Absorbavimo savybės yra skirtingos esant IR spinduliavimui. Infraraudoniesiems spektrams būdingas didelis sugerties juostų skaičius, be to, kai kurios absorbcijos juostos apibūdina tam tikras atomų grupes, o jų intensyvumas dažnai tiesiogiai proporcingas šių grupių koncentracijai. Todėl, kai reikia kartu atlikti kokybinę ir kiekybinę analizę, pirmenybė visuomet teikiama infraraudonajai spektrinei analizei (Mickevičius, 1998). Šiai analizei yra labai svarbūs du sąveikos tipai – pralaidumas ( $T$ ) ir absorbcija (sugertis) ( $A$ ).

Pralaidumas - santykis spinduliuojamo energijos kiekio ( $I$ ) perduoto medžiagai, su spinduliuojamu energijos kiekiu, krintančiu ant medžiagos ( $I_0$ ).

Absorbavimas yra atvirkštinio pralaidumo dydžio dešimtainis logaritmas:

$$A = \log_{10}(I/I_0) = -\log_{10} T = -\log_{10}(I/I_0) \quad (1.8)$$

IR spindulių absorbcija - išreiškiama bangos skaičiumi arba bangos ilgiu (Lavrov, 1999). Bangos skaičius parodo kiek yra bangų tam tikrame ilgyje. Taip pat bangos skaičius yra tiesiogiai proporcingas dažniui, atitinkamai absorbuojama IR energija. Bangos skaičiaus matavimo vienetas ( $\text{cm}^{-1}$ , atvirksčtinis centimetras) yra dažniau naudojamas naujesniuose IR prietaisuose, kurių matavimas yra linijinis  $\text{cm}^{-1}$  skalėje. Palyginimui, bangos ilgis yra atvirksčiai proporcingas dažniui ir jo skleidžiamai energijai. Bangos skaičius ir bangos ilgis gali būti perskaičiuojami pagal tokią formulę:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} \cdot 10^4 \quad (1.9)$$

Elektromagnetinis spektras apima sritis nuo raudonojo iki regimojo spektro (Derrick, 1999). Per tiriamą medžiagą praeinantys spinduliai yra sugeriami, o gautas įvairių smailių grafikas vadinamas spektru, kuris atspindi sugertų spindulių kiekio priklausomybę nuo bangos ilgio. Infraraudoniesiems spektrams būdingas didelis sugerties juostų skaičius, be to, kai kurios absorbcijos juostos apibūdina tam tikras atomų grupes, o jų intensyvumas dažnai tiesiogiai proporcingas šių grupių koncentracijai (Mickevičius, 1998).

Infraraudonosios spinduliuotės diapazonas gana platus: nuo  $780 \text{ nm}$  ( $0.78 \mu\text{m}$ ) iki  $10^6 \text{ nm}$  ( $1000 \mu\text{m}$ ). Matomumo zonoje jis baigiasi ties raudonos spalvos pabaiga prie aukštų dažnių, o mikrobangų zonoje prie žemų dažnių. IR spinduliuotės diapazonas skirstomas į tris sritis: artimąją, pagrindinę ir tolimąją.

Artimoji IR sritis apima diapazoną nuo artimosios  $14000/\text{cm}$  ( $0.7 \mu\text{m}$ ) iki pagrindinės  $4000/\text{cm}$  bangos skaičiaus ( $0.78 - 2.5 \mu\text{m}$  bangos ilgio) srities (Stuart, 2004). Absorbcijos juostoms artimojoje infraraudonojo spektro srityje būdingas nedidelis intensyvumas, todėl ši spektro sritis didesnės naudos analizei neturi (Derrick, 1999).

Pagrindinė infraraudonojo spektro sritis yra nuo  $4000$  iki  $200/\text{cm}$  ( $2.5 - 50 \mu\text{m}$ ). Ši sritis skirstoma į dvi dalis: organinių junginių dažnio diapazoną  $4000 - 1300/\text{cm}$  ( $2.5 - 8 \mu\text{m}$ ) ir taip vadinamo „pirštų atspaudų“ sritį  $1300 - 500/\text{cm}$  ( $8.0 - 50 \mu\text{m}$ ).

O sritis, nuo  $200$  iki  $10/\text{cm}$  ( $50 - 1000 \mu\text{m}$ ) vadinama tolimuoju infraraudonoju spektru (Stuart, 2004).

Tolimoji IR sritis reikalauja specialių optinių medžiagų ir prietaisų. Tolimojo infraraudonojo spektro molekuline absorbcine analize dažniausiai tiriami neorganiniai ir organiniai: fosforo, sieros ir metalų, junginiai (Mickevičius, 1998). Taip pat suteikia naudingos informacijos atliekant struktūrines studijas, tokias kaip bandinių struktūros ir molekulinės sandaros pokyčiai. Artimosios srities

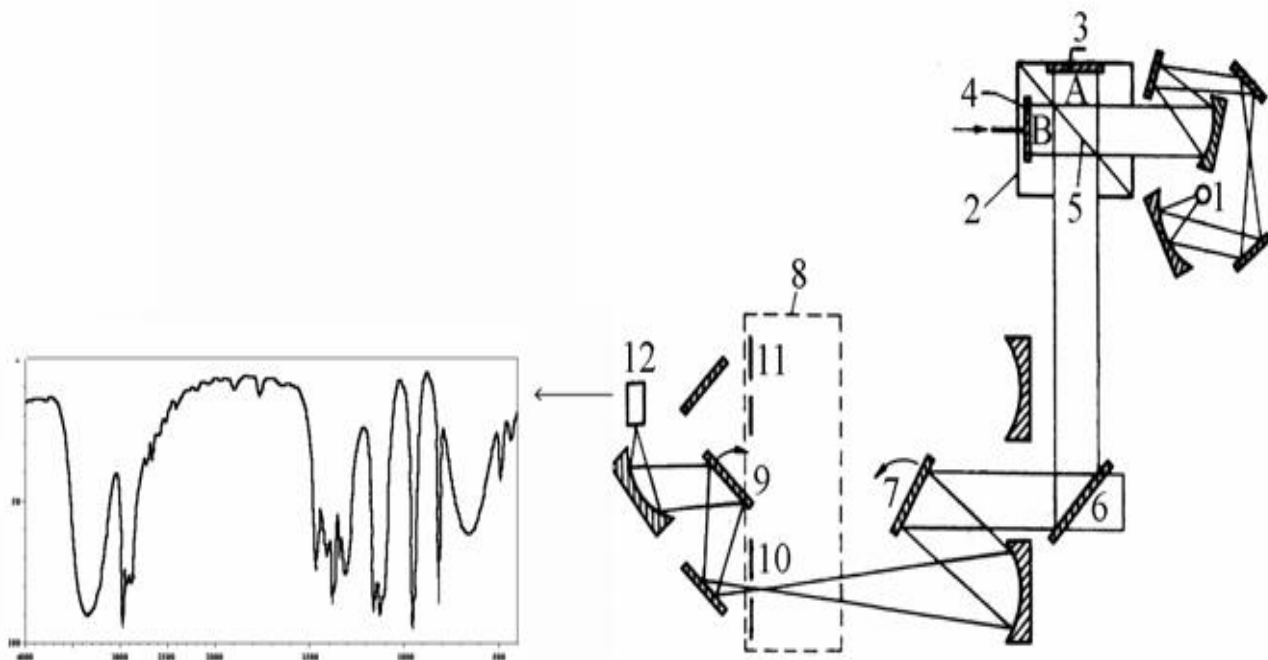
spektroskopijai visai nereikia pasiruošimo arba jis yra minimalus. Ji leidžia atlikti bandinio didelio greičio kiekybinę analizę nesunaudojant ir nesugadinant mėginio (Potsidi, 2006). Šie instrumentai beveik visuomet gali būti suderinti su UV - matomu spektrometru ir prijungti prie optinio įrenginio, skirto nuotoliniams tyrinėjimams.

Kitaip tariant, IR spektras yra gaunamas nustatant perduodamo (ar absorbuojamo) intensyvumo pokyčius, naudojant dažnį, o dauguma instrumentų atskiria ir matuoja IR spinduliavimą naudodami dispersinius spektrometrus ar Furje transformacijos spektrometrus.

Darbas atliktas pagrindiniame IR bangų diapazonui, esančiam nuo *4000 iki 400/cm (2.5 iki 25 $\mu$ m)*.

## **2.5. Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FT-IR)**

Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FT - IR) – tai bekontaktė, optinė perdavimo technika, naudojama smulkioms priemaišoms silicyje atpažinti ir jų kiekiui nustatyti (Белл, 1975). FT - IR spektrometrai naudoja Maikelsono interferometrą su infraraudonųjų spindulių šaltiniu (Sadzevičius ir kt, 2000). FT - IR spektrometruose (8 pav.) spinduliuotės šaltiniu (1) yra tradiciniai IR spinduliuotės šaltiniai, o prietaiso kalibracijai naudojami lazeriai. Iš jo spinduliuotė per veidrodžių sistemą patenka į svarbiausią šio tipo spektrometro dalį – Michelson'o interferometrą (2). Pagrindinės interferometro dalys yra du statmeni vienas kitam veidrodžiai. Iš jų vienas nejudantis (3), o kitas juda (4). Judantis veidrodis vadinamas skeneriu, matavimo metu, juda rodykle pažymėta ašimi. Trečias svarbus interferometro elementas yra spinduliuotės skaidytuvas (5). Jis iš dalies atspindi, iš dalies praleidžia spinduliuotę, taip padalindamas spinduliuotę į du statmenus vienas kitam vienodo intensyvumo srautus A ir B. A srautas, atspindėtas nuo nejudančio veidrodžio, praleidžiamas skaidytuvo į veidrodį (6). B srautas, atspindėtas nuo judančio veidrodžio, atsispindi nuo skaidytuvo ir patenka į veidrodį (6). Po išėjimo iš interferometro spinduliai interferuoja ir jau kaip vienas bendras srautas nukreipiami per kintamos padėties veidrodžius (7, 9) bei papildomus veidrodžius į palyginamąjį (10) arba tiriamą (11) bandinį, o po to į detektorių (12). Dažnai FT spektrometruose interferavusi spinduliuotė nukreipiama tik į bandinį, o palyginamasis bandinys nenaudojamas (Buika ir kt., 2001).



**8 pav.** FT - IR spektrometro schema: 1 – spinduliuotės šaltinis, 2 – Michelson'o interferometras, 3 - nejudantis veidrodis, 4 – skenuojantis veidrodis, 5 – spinduliuotės skaidytuvas, 6 – veidrodis, 7,9 - kintamos padėties veidrodžiai, 8 – bandinių kamera, 10 – palyginamasis bandinys, 11 – tiriamasis bandinys, 12 – detektorius (Buika ir kt., 2001).

FT - IR spektroskopijos metodika tikimasi nustatyti defektų reakcijas po švitinimo Rentgeno spinduliuote, Si kristaluose.

### III. TAŠKINIŲ DEFEKTŲ YPATUMAI SILICIO MONOKRISTALUOSE APŠVITINUS RENTGENO SPINDULIUOTE

#### 3.1. Spinduliuotės sukurti defektai bei jų kompleksai

Žinoma įvairių defektų kūrimo metodų, kurie leidžia gauti daug informacijos apie struktūrinius pakitimus kristale, susijusius su įvairių defektų ar priemaišų susidarymu juose. Be to, defektus silicio kristaluose galima tirti naudojant įvairių rūšių spinduliuotę. Radiacinių defektų energetinis spektras priemaišų turinčiuose puslaidininkiuose nustatomas energijos kiekiu, perduotu atomų apšvitinimo metu, kai bombarduojamos dalelės (Karenauskaitė, 2002; Кашкаров, 1999; Келли, 1978). Atliekant sublimacijos eksperimentus nustatyta (Claeys, 2002), kad kietųjų kūnų sublimacijos energija yra apie 5 eV, todėl daroma prielaida, kad tūryje esančių atomų ryšio energija gali būti apie 10 - 100 eV. Tuo tarpu fononų energija gerokai mažesnė. Didelių energijų dalelės tampriai sąveikauja su kristalo atomais gerokai trumpesnį laiką nei kristalo virpesiai, t.y kristalas nespėja relaksuoti. Taip pat energiją galima perduoti gardelei nesmūginiais procesais, kuomet galima tikėtis sukurti defektą su energija mažesne, nei reiktų smūginio proceso metu. Todėl minkštieji Rentgeno spinduliai ir mažų energijų elektronai (10 - 100 keV) tam visai tinka.

Su kiekvienu defektu silicis sąveikauja skirtingai, o didinant temperatūrą peršoka prie stabilesnius ryšius kuriančių defektų. Ilgai manyta, jog migracijos aktyvacijos energijos vertės daug didesnės, tačiau vėliau atsižvelgta, jog defektai dažnai būna pagauti kitų defektinių centrų (Watkins, 2000).

*Vakansija*, kaip izoliuotas defektas, silicyje gali egzistuoti tik esant labai žemoms temperatūroms. Vakansija ( $V$ ), tarpinis silicis ( $I$ ), gali egzistuoti skirtingai įkrautose būsenose. Pavyzdžiui  $V$  ir  $I$  gali būti neutralūs ( $V^0, I^0$ ), teigiamai įkarauti ( $V^+, I^+$ ), dvigubai teigiamai įkrauti ( $V^{2+}, I^{2+}$ ), neigiamai įkrauti ( $V^-, I^-$ ), dvigubai neigiamai įkrauti ( $V^{2-}, I^{2-}$ ) ir kt. (Кашкаров, 1999; Вавилов, 1990). p - tipo silicyje, panašios vakansijų būsenos yra neutralios ir neparagnetinės. Esant  $V^+$  atveju, rezonansinis signalas atsiranda esant apšvitinimui  $h\nu < 0,35$  eV, kuris išveda vakansiją iš būsenos  $V^0$  į sužadintą būseną  $V^+$ . Tai įvyksta dėl to, kad vienas iš elektronų, atitinkančių ryšius keturių supančių vakansiją atomų, pereina į valentinę zoną. Esant  $V^-$  atveju, rezonansinis signalas atsiranda esant apšvitinimui  $h\nu > 1$  eV, kuris išveda vakansiją iš būsenos  $V^0$  į  $V^-$  (Вавилов, 1981). Spektai, atitinkantis vakansijas, p - tipo silicyje 150 — 180 K temperatūriniame intervale, esant 0.33 — 0.03 eV energijai yra

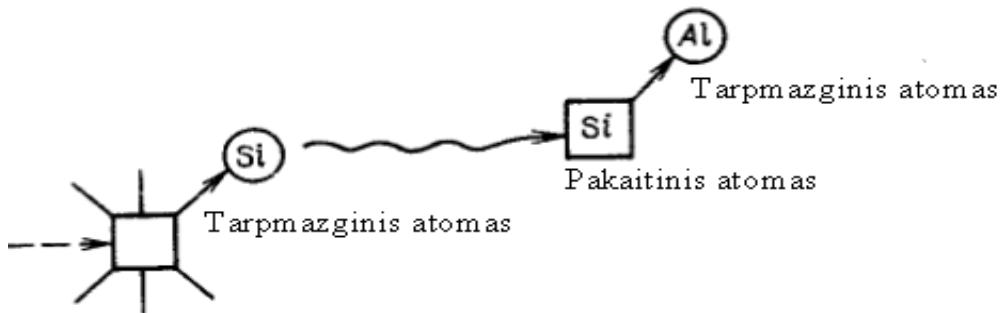
atkaitinami. Vakansijų išnykimo greičiui nemažą įtaką turi deguonies koncentracija mėginiuose. p- tipo silicyje  $V^{2+}$  būseną yra stabili, o tarp  $V^{2+}$  ir  $V^0$  turi egzistuoti dvielektroninis perėjimas. Silicio bandiniai, turintys mažą deguonies kiekį ir boro koncentraciją  $\sim 10^{16}/\text{cm}^3$  yra papildomai legiruojami atomais  $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ , kurie tampa vakansijų pagavos centrais (Корбетт, 1979). Apie n - tipo silicyje vakansijos migraciją bei sąveiką su priemaišomis, galima spręsti iš koncentracijos padidėjimo antriniuose defektuose (divakansijos ir jų kompleksai su priemaišomis). Temperatūrinė priklausomybė padidinti šių centrų koncentraciją, rodo, jog vakansija n - tipo silicyje labiau pajudinama. Aktyvacijos energija įtakojanti jos migraciją yra  $0.18 \pm 0.02 \text{ eV}$ , kuri atitinka  $V^2-$ . Žinant defektuotos molekulės savybes (Вавилов, 1990), nustatyta vakansijos elektroninė struktūra.  $V$  spektrai išnyksta po 15 min. atkaitinimo n - tipo silicyje  $\sim 70 \text{ K}$  temperatūroje, p - tipo  $\sim 150 \text{ K}$  temperatūroje ir  $\sim 200 \text{ K}$  temperatūroje, kai yra didelė varža (Si savasis). Naujų spektrų atsiradimas rodo, jog  $V$  jungiasi su kitais defektais, t.y. jos difunduoja pakankamai toli. Iš  $V$  kinetikos nustatyta (Комаров, 2004) jos migracijos aktyvacijos energija:  $0.18 \pm 0.02 \text{ eV}$  n - tipo medžiagose,  $0.45 \pm 0.04 \text{ eV}$  esant didelei varžai, ir  $0.32 \pm 0.02 \text{ eV}$  p - tipo medžiagose. Migracija ir pagavimas gali vykti ir  $4.2 \text{ K}$  temperatūroje, jei yra optinis žadinimas ar elektronų spinduliuotė.

$V$  - defektas turi padidintą neterminės rekombinacijos tikimybę. Pagrindinį įnašą migraciniam barjerui turi  $V$  formavimosi energija ir tik nedidelė terminė aktyvacija (difuzija didelėse temperatūrose). Tarpmazginis  $O_i$  įlenda į  $V$  ir stipriai susiriša su dviem artimiausiais kaimynais. Likę 2 nesujungti ryšiai formuoja akceptorinį lygmenį  $E_C - 0.17 \text{ eV}$ . Pagauti kitų grupių elementai -  $P$ ,  $As$ ,  $Sb$ , kuria pavienius akceptorinius lygmenis:  $E_C - 0.43 \text{ eV}$  ( $P$ ),  $E_C - 0.47 \text{ eV}$  ( $As$ ),  $E_C - 0.44 \text{ eV}$  ( $Sb$ ). Jungiantis, vakansijos gali sukurti 4 būsenas draustinėje juostoje, priklausomai nuo to, kiek elektronų yra pagavusios:  $(VV)^+$ ,  $(VV)^0$ ,  $(VV)^-$ ,  $(VV)^{2-}$ , tiek donorines  $E_V + 0.21 \text{ eV}$ , tiek akceptorines  $E_C - 0.23 \text{ eV}$  (Вавилов, 1990).  $V$ , pagavusios  $H$  atomus nesunkiai išskiriamos EPR tyrimais dėl ryškiai išsiskiriančių kompleksų  $VH$ ,  $VH_2$ ,  $VH_3$  ir  $VH_4$  vibracinių modų. Visi kompleksai išskyrus  $VH_4$  turi nutrauktus ryšius, todėl turėtų būti elektriškai aktyvūs. Visi kompleksai atsikaitina tam tikrose temperatūrose per 15 - 30 min. Tikimasi, jog dėl ryšių panašumo  $VH_2$  turėtų elektriškai panašiai elgtis, kaip  $VO$ . Manoma, jog egzistuoja centras  $(V + B)$  centras. Jo energetinis lygmuo  $E_V + 0.45 \text{ eV}$  (Фексилова и др., 2001). Vavilovo (1990) manymu, egzistuoja  $A$  - centro analogas ir p - tipo puslaidininkyje. Tai  $K$  - centras - vakansijos, deguonies ir anglies suma:

$$K = V + O + C$$

$K$  - centras sudaro du donorinius lygmenis draustinėje zonoje:  $(E_V + 0.3) eV$  ir  $(E_V + 0.16) eV$  (Вавилов, 1990).

Apšvitinus kristalą, vakansija ir tarpmazginis atomas turėtų būti skirtingų koncentracijų. Tačiau silicyje, legiruotame aliuminiu, esant žematemperatūriniam apšvitinimui ( $<4 K$ ) atitinkamai su spektru EPR, esant  $V$ , formuojasi EPR spektrai, kurie apibūdinami, kaip  $Al^{2+}$  (Комаров, 2004). Spektrai generuojasi santykiu 1:1. Tai galima paaiškinti tuo, jog tarpmazginiai atomai silicyje difunduoja ir sąveikauja su aliuminio atomais mazguose (9 pav).



**9 pav.** Apšvitinto silicio formavimo procesas aliuminio atomais (stūmiamas poveikis) (Вавилов, 1990)

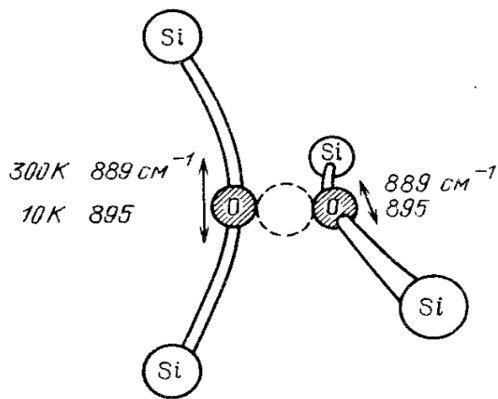
Silicio tarpmazginiai atomai pasikeičia vietomis su aliuminio atomais, o pastarieji išsidėsto tarpmazginėse padėtyse. Keitimo mechanizmas pastebėtas ir kitoms pakaitinėms priemaišoms III grupės elementų bei angliai (Келли, 1974).

Tarpmazginio atomo migracija silicyje, susijusi su defekto būsenos pakitimu. Tarpmazginiai atomai kristale gali užimti skirtingas būsenas: tetraedrine ( $T$ ), heksagonaline ( $G$ ). Keli (1974) atlikti skaičiavimai Hekelio metodu atskleidė, jog mažiausią energiją turi tarpmazginis atomas, esantis  $<100>$  padėtyje, o jo energija palaipsniui didėja, kai pereina į kitas būsenas tetragonalinę ar heksagonalinę. Atlikti tarpmazginio atomo silicyje, elektrinės struktūros skaičiavimai (Мукашев и др., 2002), remiantis Grino funkcijos metodu. Gauti rezultatai atskleidžia, jog labiau priimtina yra silicio tarpmazginio atomo tetraedrinė padėtis, kadangi šioje padėtyje jis neturi gilių lygmenų draustinėje juostoje. Todėl eksperimentiniuose tyrimuose, atliktuose remiantis EPR ir DLTS, silicio tarpmazginis atomas tetraedrinėje padėtyje neaptiktas (Мукашев и др., 2002). Dėl tarpmazginio atomo poslinkio į  $T$  – tarpmazgį, du elektronai užpildo  $A_1$  lygmenį, todėl  $p$  - tipo silicyje, jo tarpmazginis atomas yra sužadintoje būsenoje  $Si_M^{2+}$ .  $n$  - tipo silicyje tarpmazginis atomas užima vieną arba du elektronus delokalizuotą vandenilio orbitalę, todėl jis vienareikšmiškai sužadinamas arba neutralus. Migrudami silicio tarpmazginiai atomai pereina  $T$  - ir  $G$  - padėtis, mažesnio elektronų tankio link. Tai patvirtina tai,

jog remiantis minėtais metodais, nusakomi energijos spektro esminiai bruožai p - tipo silicio vakansijoms.

Teoriškai (Фексилова и др., 2001) buvo spėjamas tarpmazginių atomų amfoteriškumas, t.y. tarpmazginiai atomai n - tipo silicyje turi būti akceptoriniai, o p - tipo silicyje – donoriai.

Vakansija - deguonies atomas (A - centras) tai dominuojantis defektas silicyje turintis padidintą deguonies koncentraciją ( $10^{17} - 10^{18}/\text{cm}^3$ ). A - centro energetinė padėtis  $E_c (-0.16 + 1.1 \cdot 10^{-4}) \text{ eV}$  (Мукашев и др., 2002). Šio defekto išsami analizė buvo atlikta analizuojant EPR spektrus ir infraraudonosios spinduliuotės absorbciją apšvitintame elektronais silicyje (Вавилов, 1990). 10 paveiksle pateikta A - centro struktūra.

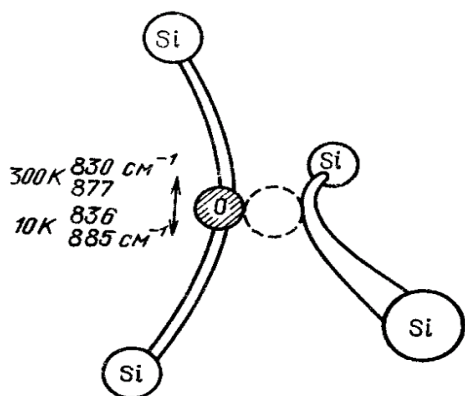


**10 pav.** A - centro modelis ir svyravimų dažnumas Si – O - Si ryšio vakansijų, esant 10 ir 300 K (Вавилов, 1990)

Pavienės vakansijos atsirandančios apšvitinant, difunduoja kristale ir yra pagaunamos ištirpusio deguonies atomų, t.y. A - centras tampa antriniu defektu (vakansija + tarpmazginis deguonies atomas =  $\text{VO}_i$ ). Persitvarko vakansijoje nutrūkę ryšiai, dvi iš keturių susijungia su deguonies atomais. Esant normalioms sąlygoms, šeši skirtingų orientacijų A - centrai, atitinkantis tris galimas deguonies atomų padėtis tarp keturių supančių silicio atomo vakansijų, atitinka šešias spektrines linijas (Кашкаров, 1999). Esant žematemperatūriniam ( $\sim 20 \text{ K}$ ) silicio apšvitinimui elektronais, stebimos vakansijos  $V^+$  (EPR centras  $\text{Si} - G1$ ) ir  $V$  ( $\text{Si} - G2$ ), kurios n - Si puslaidininkyje esant 50 – 70 K temperatūrai migruoja po gardelę ir yra pagaunami tarpmazginio deguonies  $\text{O}_i$  (Мукашев и др., 2002).

Vakansija - du, trys ir daugiau deguonies atomų. Centro modelis, vakansija - du deguonies atomai, pateiktas 11 paveiksle (Вавилов, 1990).





**11 pav.** Vakansijos ir dviejų deguonies atomų modelis (Вавилов, 1990)

Du Si—O—Si ryšiai perskirti vakansija ir juosta 889/cm, kuri susijusi su abiejų deguonies atomų virpesiais. Komplexo  $VO_2$  atkaitinimas vyksta esant 450 °C temperatūrai. Atkaitinimo metu išryškėja linija 889/cm, o absorbcijos srityje naujos linijos 900 — 1000/cm. Manoma, jog šių linijų išryškėjimas susijęs su  $VO_3$  centro atsiradimu. Lieka neaiškus kompleksu  $VO_2$  elektrinis aktyvumas, kadangi kol kas niekam nepavyko aptikti šio kompleksu lygmenų draustinėje juostoje (Комаров, 2004). Vadinasi, galima tikėtis, jog išnyksta akceptorinis lygmuo būdingas A - centrai, bet atsiranda donorinis lygmuo (Мукашев и др., 2002). Apšvitintuose p - tipo bandiniuose, esant padidintam deguonies kiekiui ir temperatūrai, didesnei nei 350°C, DLTS spektruose aptikti centrai H4 ( $E_v + 0.15 eV$ ), H5 ( $E_v + 0.26 eV$ ), H6 ( $E_v + 0.33 eV$ ) ir H7 ( $E_v + 0.48 eV$ ), kurie atkaitinami esant 500 °C ir aukštesnei temperatūrai (Markvart, 1994).

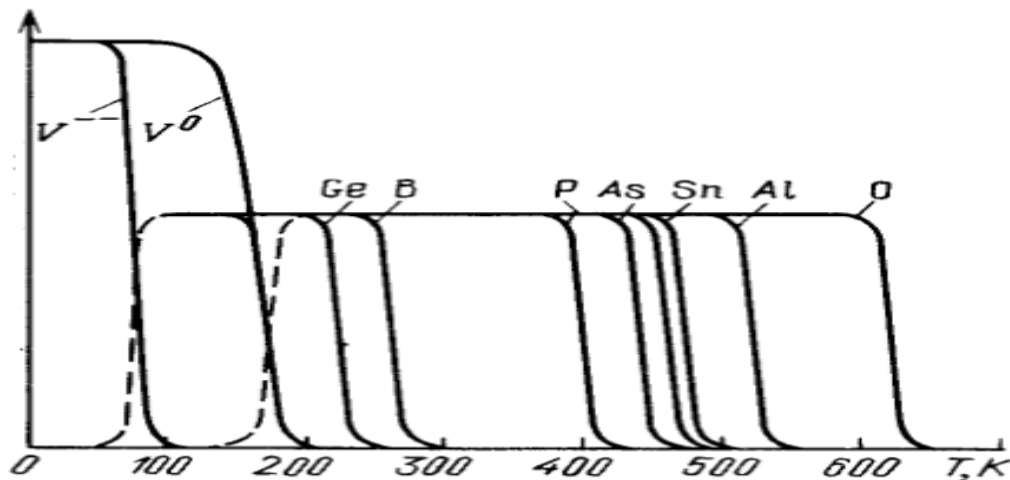
Vakansija - donorinės priemaišos atomas (E - centras). Tokie kompleksai aptinkami silicyje legiruotame fosforu (Watkins, 2000). Defektas  $C_i - P_i$  apibūdinamas trimis EPR centrais (L8, L9, L10) ir keturiais DLTS lygmenimis (Мукашев и др., 2002). Centrams būdinga tai, kad juos galima aptikti esant neutraliai sužadintai būsenai, kuomet Fermi lygmuo yra  $E_c - 0.4 eV$ . Spektro padalijimas susijęs su  $^{29}Si$  ir donorinių priemaišų atomų sąveika. Nesuporuoto elektrono banginė funkcija turi daugiau p - būsenos priemaišų, nei  $sp^3$  orbitalė. Tai yra dėl to, kad silicio atomas atitolęs nuo vakansijos trimis savo artimiausiais atomais. Nesuporuotas elektronas yra arčiausiai šio silicio atomo. E - centro modelis patvirtintas termiškai aktivizuoto elektrono perėjimu, nuo vieno atomo prie kito, kuris yra ekvivalentiškas silicio atomui, esančiam netoli vakansijos. Dėl šių perėjimų praplatėja linijos, o pats perėjimas stebimas tik esant aukštai temperatūrai. Tokio proceso energija yra lygi  $\sim 0.06 eV$  (Мукашев и др., 2002).

E - centrai yra elektriškai aktyvūs defektai, kurie efektyviai reguoja į pernešėjų procesus. Donorinių priemaišų kompleksu vakansija - atomu ryšio energija priklauso nuo energijos kitimo

vykstant elektrinei sąveikai tarp vakansijos ir priemaišos. Atomo, turinčio priemaišų sąveika su vakansija, padidina ryšio energiją, kadangi vakansija pritraukiama prie juostos. Tikėtina, jog aktyvacijos energijos priklausomybė yra susijusi su energijos padidėjimu, dėl Kuloninės traukos tarp defekto komponentų.  $V^2$  defekto centras yra neigiamas, o  $V^-$  neutralus. Todėl,  $E^-$  centro atveju, Kuloninė trauka  $V^{2-}$  ir atomų jonizuotų donorinėmis priemaišomis, padvigubėja. Tokie pokyčiai, iš vienos pusės gali būti susiję su aktyvacijos energijos padidėjimu, o iš kitos pusės, dėl sužadintos būsenos defekto priklausomybės nuo temperatūros.

*Vakansija ir III grupės elementų priemaišos.* III grupės elementų (boro, aliuminio) priemaišos tampa vakansijų pagavos centrais; jie yra analogai  $E^-$  centrui, apšvitintame p - tipo silicyje (Мукашев и др., 2002). Spektrų generacija  $Si - G9 (F - Al_3)$  ir  $Si - G10 (F - B_3)$  vyksta tuo pačiu metu, kai išnyksta izoliuotos vakansijos. Deguonies ar kitų centrų pagava sumažina  $Si - G9$  ir  $Si - G10$  įvedimo efektyvumą. Galimos tokios poros, kaip:  $Fe_i - B_s$ ;  $Fe_i - Al_s$ ;  $Fe_i - Ga_s$ ;  $Fe_i - In_s$  ir kitos (Кашкаров, 1999).

*Vakansija – priemaiša, kompleksas.* Geležies ir alavo atomai, taip pat gali sudaryti kompleksus su vakansijomis (Мукашев и др., 2002). 12 paveiksle pavaizduotos terminės vakansijų priklausomybės sritys ir ryšys su silicio priemaišomis.



**12 pav.** Terminės vakansijų priklausomybės sritys ir ryšys su silicio priemaišomis (Вавилов, 1990).

*Divakansija.* Divakansija yra viena iš elektriškai aktyvių defektų, kuri išlieka stabili kambario temperatūroje. Ji tampa svarbiu indikatoriumi atskleidžiančiu radiacinius ir technologinius pakitimus silicyje. Pagal jų sudėtį galima spręsti apie kitų defektų koncentracijas. Spektrai,  $Si - G6$  ir  $Si - G1$  identifikuoti DLTS metodu, atpažįstami kaip teigiamai ir neigiamai sužadintos divakansijos ( $VV^+$  ir  $VV^-$ ) (Вавилов, 1990). Kai energija  $1.5 MeV$ , o temperatūra 20 K, divakansijos formavimosi greitis sudaro 5

% vakansijų formavimosi greičio. Esant žematemperatūriniam apšvitinimui n - tipo silicyje 80% divakansijų išnyksta prie 140 K (Вавилов, 1990). Tokios divakansijos vadinamos „neperorientuotomis“. Terminiškai aktyvuotas elektronų perėjimas esant įvairioms atomų orbitalių kombinacijoms tirtas prie žemų temperatūrų (Вавилов, 1990). Aktyvacijos energija abiem centrims lygi  $0.06 \text{ eV}$ . Divakansijų atominės perrorientacijos aktyvacijos energija lygi  $\sim 1.3 \text{ eV}$ , atitinka divakansijų migracijos proceso aktyvacijos energiją. Defekto ryšio energija yra  $1.47 \text{ eV}$ , tačiau deguonies buvimas kristaluose spartina divakansijų atskyrimo procesus, kol pagaunama viena iš vakansijų. Šių eksperimentų rezultatai atskleidžia nesuporinto elektrono sąveika su branduoliu  $^{29}\text{Si}$  ir patvirtina divakansijų modelį.

Koncentracijos ir priemaišų įtaka bei EPR signalų tyrimas, leidžia formuluoti išvadą, jog būsenų  $VV$  ir  $VV^+$  ryšių lygmenys yra atitinkamai,  $E_C - 0.4 \text{ eV}$  ir  $E_v + 0.25 \text{ eV}$ . Paramagnetinės būsenos nusakomos nusuporuotais elektronais, todėl esant tokiai būsenai galimos jungtys prie papildomų elektronų, neparagnetinėms būsenoms priskiriamos  $VV^0$  ir  $VV$ . Divakansija į silicį įneša tris energetinius lygmenis, atitinkančias keturias sužadintas būsenas  $VV^+$ ,  $VV^0$ ,  $VV$ ,  $VV^{2-}$  (Lavrov, 1999).

IR - absorbcijos juostų ryšys su divakansijomis 1.8; 3.3; 3.3 - 3.6 ir 3.9  $\mu\text{m}$  (Lavrov, 1999). Apšvitintų silicio kristalų IR - absorbcijos spektrai ir fotolaidumas atskleidė (Lavrov, 1999), jog IR - absorbcijos juostų atsiradimas ir išnykimas, susijęs su divakansijomis ir priklauso nuo Fermi lygmens padėties. Fermi lygmuo turi būti  $E_F < E_C - 0.21 \text{ eV}$ ,  $E_F > E_C - 0.21 \text{ eV}$ ,  $E_F < E_C - 0.25 \text{ eV}$  stebint absorbcija esant 1.8; 3.3 ir 3.9  $\mu\text{m}$ . Defektų įvedimo efektyvumo, susijusio su  $E_C - 0.23 \text{ eV}$  ir  $E_C - 0.39 \text{ eV}$  lygmenimi (Claeys, 2002) priklausomybė nuo bombarduojančių elektronų energijos rodo, jog jų susidarimo ribinė energija, maždaug du kartus viršija A - centro ribinę energiją. Kinetiniai tyrinėjimai  $E_C - 0.23$  ir  $E_C - 0.41 \text{ eV}$  bei pagrindinių ir nepagrindinių nešėjų (Вавилов, 1990) rodo, jog šie du lygmenys susiję su divakansija.

Divakansijos įvesties efektyvumas silicyje apšvitintame elektronais ir branduolinėmis dalelėmis, padidėja atitinkamai didinant boro, anglies ar deguonies koncentraciją. Boro ir anglies atomai tampa tarpmazginių atomų pagavos centrais, todėl nesunku suvokti jų įtaka divakansijoms. Defektų, legiruotų deguonies atomais, formavimosi procesas gana sudėtingas: šie gali tapti pagavos centrais, tarpmazginiais atomais (kompleksas  $O_iSi_i$ , absorbcijos juosta 935/cm) bei vakansijomis (A - centrais). A - centrų kaupimas, priklausomai nuo tarpmazginio deguonies koncentracijos, turi linijinį pobūdį (Кашкаров, 1999). Atkaitinimas divakansijų ( $V_2$ ) ir divakansijos – deguonies centrų ( $V_2O$ ) vyksta tokioje pat temperatūroje (350 °C). Kompleksas  $V_2 + O_2$  turi labai mažą koncentraciją, kadangi didžioji

dalis deguonies grįžta į tarpmazginę padėtį. Esant 400 °C kompleksas  $V_2 + O_2$  transformuojasi į centrą  $V_3 + O_2$  ir  $V_3 + O_3$ .

*Daugiavakansiniai kompleksai.* Silicio švitinimas aukštos energijos dalelėmis, neutronais ir jonais veda link daugiavakansinių kompleksų formavimosi, susidedančius iš trijų, keturių ar penkių vakansijų (Мукашев и др., 2002). Šių defektų įvesties efektyvumas priklauso nuo priemaišų esančių silicyje koncentracijos. Trivakansinis centras  $Si - A4$  išryškėja esant 150 °C temperatūrai ir išnyksta, esant 300 K temperatūrai. Kadangi plokštuminis kompleksas sudarytas iš keturių vakansijų išryškėja esant 170 °C, o vakansija esant 950 °C, tai formuluojama išvada, jog centras  $Si - A4$  sudaro ryšį su trijų vakansijų kompleksu, turinčiu neigiamą krūvį. Defektai  $Si - P3$  ir  $Si - A3$  nustatyti kaip (110) ir (111) plokštuminės tetravakansijos (Вавилов, 1990).

Nustatyta mikrostruktūra  $Si - P3$  centro (Вавилов, 1990). Keturios vakansijos išsidėsto išilgai (110). Nutraukti atomų ryšiai simetriškai išsidėtę plokštumai (110), susijungia poromis. Likę du nutraukti atomų ryšiai a ir b sąveikauja tarpusavyje, sudarydami EPR spektrą. Defektas turi trigonalinę simetriją  $C_{3v}$ . Nesuporuotas elektronas lokalizuojasi ant nutraukto a atomo ryšio ir turi neigiamą tetravakansinę būseną (111). Toks defektas energijos požiūriu yra daug stabilesnis nei  $Si - P3$  centras. Esant 170 °C temperatūrai vyksta keturių vakansinių kompleksų persitvarkymas iš plokštumos 110 į plokštumą 111, todėl vakansija turi padaryti tris šuolius. Tuo pačiu metu iš  $Si - A3$  centro, esant 170 °C temperatūrai formuojasi  $Si - A2$  defektas; kuris atkaitinamas esant 350 °C ir 300 °C temperatūrai. Šių centrų parametrai yra panašūs, nedidelis skirtumas galbūt būtų tas, kad  $Si - A2$  - defektas susijęs su neplokštuminiu vakansiniu kompleksu (Вавилов, 1990). Centras  $Si - P1$  yra dominuojantis defektas silicyje, kuriame implantuoti jonai. Šis defektas išryškėja esant 170 °C ir išnyksta esant 450 °C temperatūrai.  $Si - P1$  centras susijęs su neigiamą krūvį turinčia neplokštumine pentavakansija. Duomenų apie daugiavakansinių kompleksų elektrinį aktyvumą mažoka (Мукашев и др., 2002).

Fermi lygmens padėtis  $E_F$ , priklauso nuo apšvitinimo skirtingomis dalelėmis kiekiu. Nepriklausomai nuo priemaišų sudėties kristale, Fermi lygmens padėtis netoli draustinės juostos -  $E_c - 0.5 \pm 0.02 eV$ . Tolesnis bandinių apšvitinimas, keičia padėtį  $E_F$  nuo  $E_c - 0.5 eV$  iki  $E_v + 0.4 eV$ , į temperatūrų sritį 100 — 160 °C. Stipriai apšvitintuose kristaluose, pozicija  $E_F$  lygmens, sąlygojama  $Si - P3$  - centru, kuriam atitinka donorinis lygmuo  $E_c - 0.50 \pm 0.02 eV$ . Po apšvitinimo,  $Si - P3$  defekto lygmuo yra  $E_F = E_v + 0.40 eV$ . Jis nusakomas donoriniu ir akceptoriniu divakansijų lygmenimis (Мукашев и др., 2002).

*Daugiavakansiniai kompleksai su deguonimi.* Apšvitintame silicyje, užaugintame kvarciniuose tigliuose, paramagnetiniai centrai, kurių formavimasis priklauso nuo deguonies sudėties, atitinka tokius kompleksus, kaip:  $Si - A14$  (divakansija - deguonis),  $Si - P2$  (divakansija - du deguonies atomai),  $Si - P4$ ,  $Si - P5$  ir  $Si - A15$  (kompleksai ir vakansijos, vienas, du, trys deguonies atomai atitinkamai) (Вавилов, 1990). Divakansijų ir vakansijų - deguonies atkaitinimas, vyksta viename temperatūriniame intervale 350 °C. Formuluojama prielaida, jog  $V_2 + O$  vakansijos pagava vyksta, kai atkaitinus išsilaisvina  $V_2$ , kuri veda link komplekso  $V_2 + O + V = V_3 + O$  formavimosi. Esant 350 °C temperatūrai atkaitinami A - centrai, todėl konverguojama išraiška:  $V_2 + O + O = V_2 + O_2$ . Komplexas  $V_2 + O_2$ , turi labai žemą koncentraciją, kadangi didžioji dalis deguonies grįžta į įprastinę šiam elementui silicyje, tarpmazginę padėtį. Esant 400 °C kompleksas  $V_2 + O_2$ , transformuojasi į centrus  $V_3 + O_2$  ir  $V_3 + O_3$  vakansijų ir vakansijų su deguonies atomais pagava. EPR tyrinėjimai (Вавилов, 1990), atskleidė, jog kompleksai  $Si - A14$ ,  $Si - A15$ ,  $Si - P2$  ir  $Si - P4$  atitinka energetinius lygmenis  $E_c - (0.5 \pm 0.05) eV$ ,  $E_{c,v} - (0.4 \pm 0.03) eV$ ,  $E_{c,v} \pm (0.40 \pm 0.03) eV$ ,  $E_v + (0.40 \pm 0.03) eV$ .

Nešėjų koncentracijos temperatūrinė priklausomybė n - ir p - tipo silicyje, apšvitintame aukštos temperatūros elektronais, suteikia galimybę aptikti tuos defektus, kurie atitinka  $E_c - 0.21 eV$  ir  $E_v + 0.35 eV$  lygmenis (Мукашев и др., 2002). Defektai, pakeičiantys šiuos lygmenis, atkaitinami esant 420 - 450 °C temperatūrai, o temperatūrų srityje 300 - 320 °C jų koncentracija padidėja. Dauguma daugiavakansinių kompleksų, sudarytų iš vakansijų ir jų asociacijų su deguonimi, yra atsparūs aukštai temperatūrai ir įtakoja elektrofizikines silicio savybes.

*Komplexas  $(Si - O)_i$  apšvitintame Cz - Si.* Defektas  $(Si - O)_i$  formuojasi esant žematemperatūriniam apšvitinimui bandinių Cz - Si, kuomet deguonies atomai užima mazgus. Centras stabilus esant  $T = 250 K$ . Atomai  $Si_i$  išsilaisvina iš gaudyklių. Tuomet, deguonies atomai skirtingai nei C, Al, B, Ga, tampa  $Si_i$  „prilipimo“ centrais. Pats defektas  $(Si - O)_i$ , gali būti dviejų skirtingų konfigūracijų A ir B. Konfigūraciją A atitinka EPR spektras  $Si - A18$  (simetrija  $C_{1h}$ ), konfigūraciją B -  $Si - AA13$  (simetrija  $C_{3v}$ ) ir  $Si - AA14$  (simetrija  $C_1$ ). Defektas turi tris skirtingas simetrijos struktūras. EPR ir DLTS duomenų analizė atskleidžia, jog kompleksas  $(Si - O)_i$  formuojasi  $Si_i$  atomams „prilimpant“ prie  $O_i$ , kurį apibūdina B - konfigūracijos kompleksas ir kurį atitinka spektrai AA1 ir AA14 (Мукашев и др., 2002).

Įvairiose medžiagose susikūrę defektai skirtingai veikia laidumą, pavyzdžiui, kai jie būna akceptoriniai, kristalas tampa n - tipo laidumo, dėl to padidėja varža. Susikūrę defektai, paprastai turi

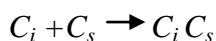
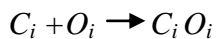
keletą energinių lygmenų, priklausomai nuo sąlygų, jie elgiasi kaip donoriai, kaip akceptoriai ar prilipimo centrai. Judris sumažėja dėl padidėjusios sklaidos (Вавилов, 1990).

### 3.2. $C_i$ ir $O_i$ defektų identifikavimo parametrai, taikant FT - IR spektroskopiją

Anglis - dažniausiai specialiai neįvedinėjama priemaiša, esanti silicyje. Auginant, ji užima mazginę padėtį (IR spektre ties 605/cm), švitinant ji šoka į tarpmazgį, kambario temperatūroje greitai migruoja ir jungiasi į kompleksus. Tarpmazginė anglis  $C_i$  (žymėjimas su indeksu "i" reiškia tarpmazginę atomo padėtį), jungdamasi su tarpmazginiu deguonimi  $O_i$ , mazgine anglimi  $C_s$  (žymėjimas su indeksu "s" reiškia mazginę atomo padėtį), ar kitais III ir V grupės elementais formuoja kompleksus:  $C_iO_i$ ;  $C_iO_s$ ;  $C_i + (III, V)_s$  atitinkamai. Keičiant temperatūrą, galima identifikuoti junginių terminius stabilumus bei atskirti, kokie jų yra indėliai matuojamiems parametrams.

Linijos 922.3 ir 932.3/cm priskiriamos tarpmazginei angliai  $C_i$ . Tarpmazginė anglis ( $C_i$ ) išlieka judri kambario temperatūroje. Ji yra akceptorius ir donoras lygmenyse  $E_v + 0.28 eV$  ir  $E_c - 0.10 eV$ .

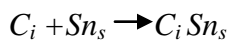
$C_i$  jungiasi su tarpmazginiu deguonimi sudarydamas  $C_iO_i$  kompleksą, kuris išlieka stabilus iki 400°C. Jis dar žinomas, kaip  $C3$  FT - IR centras. IR linijos 1116.3, 865.9, 742.8, 588, 549.9 ir 529.6/cm, atskleidžia neįprastai mažus deguonies izotopų poslinkius. Šio komplekso donorinis lygmuo yra  $E_v + 0.38 eV$  (Backlund, 2007). Wixom (2006) atliktuose matavimuose, stipriausiai reiškiasi  $C_iO_i$  kompleksas, kurio linija - 865/cm. Atkaitinant tarpmazginę anglį, vyksta sekančios reakcijos:



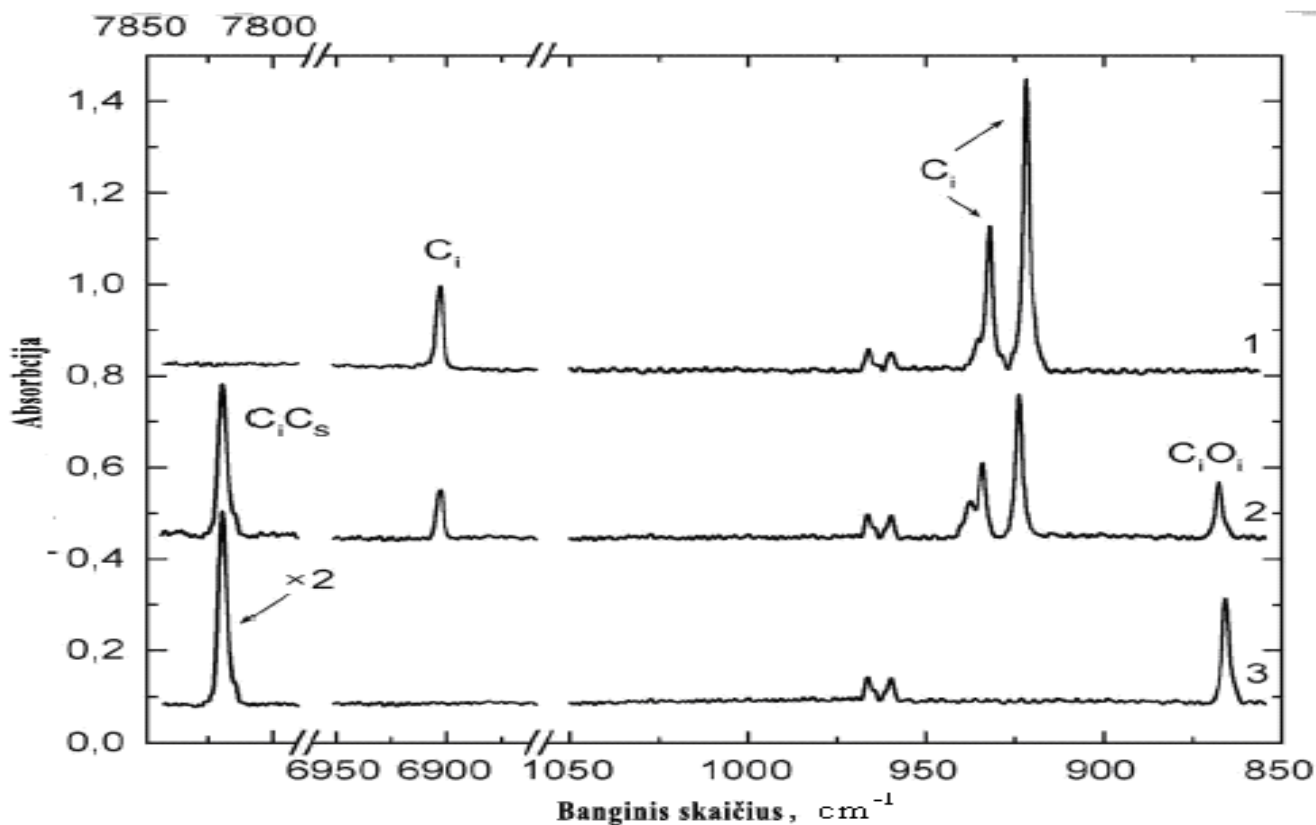
Didinant dozę,  $C_i$ ,  $C_iO_i$  ir  $C_iC_s$  veikia kaip tarpmazgių nusėdimo centrai. Khirunenکو (2005) pastebėjo, jog  $C_iC_s$  centras yra stipresnis neutronais nei elektronais švitintame silicyje: pirminių defektų (porų) didžioji dalis anihiliuoja ir tik nedidelė dalis reaguoja su kitais defektais, o po apšvitinimo neutronais anihiliacija yra silpnesnė dėl pirminių defektų komponentų didesnio išskyrimo erdvėje.

Neutronais švitintame silicyje, Fermi lygmuo artėja į draustinių juostų vidurį, todėl  $C_iC_s$  kompleksas gali egzistuoti kaip neutralus, atitinkantis B konfigūraciją. 544/cm linija, kambario temperatūroje atitiktų kombinaciją, sudarytą iš B konfigūracijos linijų 540.3 ir 543.3. 540/cm linija priskirinėjama  $C_iO_i$  kompleksui, nes atkaitinimo elgsena tokia pati, kaip  $C_iO_i$  susijusių defektų, tačiau pastebėta, jog šiuo atveju linija 544/cm nyksta sparčiau, nei 860/cm (Khirunenکو, 2005).

Backlund (2007) nustatė, jog tarpmazginė anglis ( $C_i$ ) silicyje efektyviai sąveikauja su alavo, germanio atomais, sudarydama kompleksus  $C_iSn_s$ ,  $C_iGe_s$ . Tarpmazginės anglies reakcija su alavu, nusakoma sekančiai:



Alavo energija silicyje  $E_a = 0.75 \text{ eV}$ , o tarpmazginės anglies energija silicyje yra  $0.77 \text{ eV}$ . 13 paveiksle pateiktas absorbcijos spektras apšvitintame silicyje, kai temperatūra kinta nuo 240 K iki 380 K.

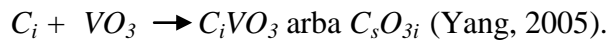
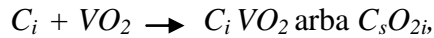


**13 pav.** Absorbcijos spektras apšvitintame silicyje. Temperatūra : 1 – 240 K; 2 – 260 K; 3 – 305 K; 4 – 380 K (Гриценко, 2010)

Kaip matyti iš paveikslo, (1 kreivė)  $T = 240 \text{ K}$  temperatūroje, stebimas absorbcijos spektro linijų intensyvumas 922; 931 ir 6903/  $\text{cm}^{-1}$  atitinkantis tarpmazginę anglį  $C_i$ .

Mažesnio intensyvumo absorbcijos linijos 960 ir 966/  $\text{cm}^{-1}$  atitinka  $C_iSi_i$  centrą.  $C_i$  (2, 3 kriegės) jungtyse su kitais elementais, išryškėja kompleksų  $C_iO_i$  (865,9/ $\text{cm}^{-1}$ ) ir  $C_iC_s$  (7819,2/ $\text{cm}^{-1}$ ) linijos. Temperatūra artima 305 K (Гриценко, 2010).  $C_iC_s$  yra metastabilus centras ir gali būti dviejose būsenose A (594.6, 596.9, 722.4, 872.6, 953 / $\text{cm}^{-1}$ ) ir B (540.4, 543.3, 579.8, 640.6, 730.4, 842.4/ $\text{cm}^{-1}$ ) (Гриценко, 2010). Dėl mažo intensyvumo šios linijos matomos tik kriogeninėse temperatūrose, tačiau linija 544/ $\text{cm}^{-1}$  priklausanti  $C_iC_s$  centrui gali būti stebima kambario temperatūroje. Komplexas  $IC_iC_s$ ,

išlieka stabilus iki 300 °C. Paveikus didesnėms švitinimo dozėms formuojasi defektai su Si atomais. Atkaitinant juos nustatyta, kad  $IC_i$  ir  $IC_iO_i$  išnyksta ties 150 °C nesusiformuojant jokioms naujoms juostoms, o  $C_iC_s$  ir  $IC_iC_s$  išnyksta ties 250 °C ir formuoja dvi poras naujų juostų (919 ir 1006, 945 ir 964/cm). Esant 600 - 800 °C apšvitinimo temperatūrai, tarpazginė anglis sąveikauja su vakansijos - deguonies centru ir formuoja kompleksus:



Žinoma, kad deguonies priemaišos švitinant, gerai reaguoja tiek su  $V$ , tiek su  $I$ . Apšvitinus neutronais vietas, kur gausu  $V$ , tikėtina, jog  $C_s$  susijungs su  $V$ , todėl  $C_sV$  kompleksui priskiriama 943/cm linija. Silicyje, turinčiame mažesnę deguonies (su gaudančio  $V$ ) kiekį, ši linija platesnė, o linija su didesniu deguonies kiekiu (kartu su  $VO$ ) praplatėja, kai temperatūra yra didesnė nei 250°C temperatūros. Tuomet yra išlaisvinamos vakansijos iš stambesnių kompleksų. 943/cm yra gerokai platesnė nei  $C_s$  linija, todėl formuluojama prielaida, kad ši linija yra  $C_iV$  centro, be to,  $C_i$  defektas (922 ir 932 /cm) yra judrus. Neatmetama galimybė, jog ši linija yra iš antrosios defektų generacijos:  $I_2C_i$ ,  $I_2C_iO_i$  (Potsidi, 2006). Gricenko (Гриценко, 2010) patikslinta, jog 544/cm linija susideda iš kitų dviejų linijų (543.5 ir 545.5/cm) atitinkantių  $C_iC_s$  ir  $C_iO_i$  kompleksus.

Tarpinis silicis ( $I$ ) yra vienas iš defektų, kuris randamas silicio kristale esant apšvitinimui ir aukštai temperatūrai. Jis gali prisijungti  $C_i$  ir sudaryti naujus centrus. Lyginant, Wixom (2006) gautas linijas galima pastebėti, jog silpnesni signalai yra ties 742/cm (deguonies iš  $C_iO_i$ ) linija. Signalai stiprėja, kai prie komplekso prisijungia tarpinis silicis, tuomet linijos 940/cm, 1024/cm priskiriamos kompleksui -  $IC_iO_i$ , 960/cm ir 966/cm ( $IC_i$ ), 991/cm ir 998/cm ( $I_3C_iO_i$  ir  $I_2C_iO_i$  atitinkamai), 1012/cm ( $O$  dimeras).  $IC_iO_i$  komplekso bistabilios juostos laikosi iki 150 °C, kintant temperatūrai atsiranda 3 naujos linijos: 724/cm, 952/cm, 973/cm. 724/cm linija išryškėja dėl deguonies ir yra nustatyta iš skirtingų deguonies izotopų. 952/cm ir 973/cm linijos atsiranda dėl anglies, kur 865/cm ir 1116/cm iš  $C_iO$  ir 940/cm iš  $IC_iO_i$ . Keliant temperatūrą iki 250 - 275°C, linijos 724/cm, 952/cm ir 973/cm pasikeičia į 951/cm, 969/cm ir 977/cm. 969/cm - deguonies, 951/cm ir 977 / cm - anglies. 951/cm, 969/cm ir 977/cm išnyksta 300 – 325 °C. Šioje temperatūroje  $VO$  ir  $C_iO_i$  pradeda atsikaitinti.

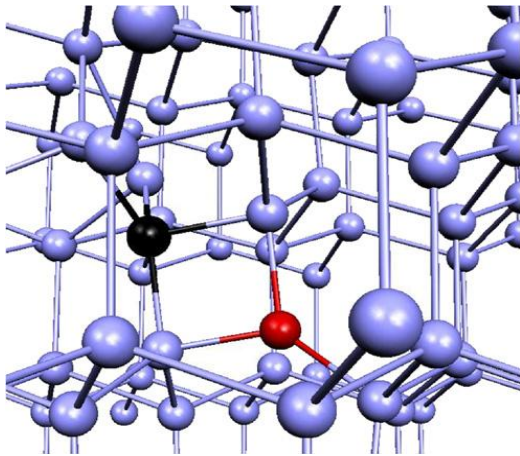
Iš  $IC_iO_i$  komplekso formuojasi stabilesni kompleksai (Khirunenکو, 2005). Manoma, kad  $IC_iO_i$  geba difunduoti kaip vientisas kompleksas, bet nėra požymių, kad  $IC_iO_i$  disocijuotų žemiau 300 K temperatūros. Vadinas,  $IC_iO_i$  juostų kitimas sąlygotas tik konfigūraciniu pasikeitimu. Ties 200 –



250 °C temperatūra, nyksta  $IC_i$ , tačiau didėja  $IC_iO_i$ . Esant 200°C ir didesniai temperatūrai,  $IC_i$  pora išlieka stabili ir judri. Judėdama, ji pasigauna tarpmazginį deguonį (Potsidi, 2006).

Žemoje temperatūroje IR linijos pasislenka į naujas padėtis: 934/cm ir 1018/cm priskiriama  $IC_iO_i$ , 953/cm ir 960/cm -  $IC_i$ , 987/cm ir 993/cm -  $IC_iC_s$ ,  $VO$  atitinka 830/cm ir 860/cm -  $C_iO_i$  (Huhtinen, 2002). Šildant, 987/cm ir 993/cm linijos nyksta ir atsiranda 945/cm ir 964/cm linijos, kur  $IC_iC_s$  reaguoja į stambesnius klasterius. Jungiantis  $IC_iC_s + I \rightarrow I_2C_iC_s$ , nustatyta 1.27 eV reakcijos energija, kuri sutampa su neutronais švitintame silicyje gauta energija (1.25 eV) (Huhtinen, 2002).

Komplekso  $I_2C_iO_i$  IR linija yra 998/cm.  $I_{Si}C_iO_i$  defektas žinomas kaip  $C4$  centras. Šio  $C4$  defekto virpesiai dažniai apibūdinami dviem linijomis 940 ir 1024/cm. Izotopų poslinkiai formuoja  $C$ , o po to ir  $O$ . Donoriniame lygmenyje energija yra  $E_v + 0.11 eV$ , o akceptoriniame lygmenyje  $E_c - 0.09 eV$  (Backlund, 2007).



**14 pav.**  $I_{Si}C_iO_i$  kompleksas su keturis kartus koordinuotu C atomų ir tris kartus koordinuotu O atomų žiedu. Si atomų yra šviesiai pilkos spalvos (mėlyna), O tamsiai pilkos spalvos (raudona), C yra juoda (Backlund, 2007)

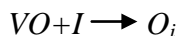
Backlund (2007), skaičiuoja (ir įvertina) IR linijų dažnius 940 ir 1024/cm, C ir O izotopų kombinacijoms:  $I_{Si}^{12}C_i^{16}O_i$ , 923 ir 1017/cm,  $I_{Si}^{13}C_i^{16}O_i$ , 894 ir 1017/cm,  $I_{Si}^{12}C_i^{18}O_i$ , 920 ir 983/cm,  $I_{Si}^{12}C_i^{16}O_i$  į  $^{30}Si$ , 919 ir 1008/cm.

Cz - Si apšvitintame neutronais, daug metastabilių defektų, tokių kaip vakansija ( $V$ ), tarpinis silicis ( $I$ ), gali suformuoti įvairius kompleksus su tarpmazginiu ar mazginiu deguonimi.  $O_i$  su  $I$  atlieka svarbų vaidmenį defektų formavimo procesuose. 1966 m. Whan atskleidė tris IR absorbcijos linijas esančias 936, 944 ir 956/cm, kai apšvitinami 80 K temperatūra, Cz - Si bandiniai. Linijos išryškėja apšvitinus greitaisiais elektronais 80 - 150 K temperatūra deguonimi prisotintus silicio kristalus.  $Ge$  ir

*Sn* egzistavimas (vakansijų sąstuose) neįtakoja 936, 944 ir 956/cm linijų formavimuisi, kai tuo tarpu žinoma, jog anglies kiekis (*I* sąstuose) ženkliai sumažina linijų susidarymą (Chen Gui - feng, 2005).

Stabilesni yra defektai su  $O_i$ , tokie kaip  $VO_2$ , kadangi *I* susidarymą galima apibūdinti kaip deguonies pokyčius esant žemoms temperatūroms. Prisotinta vakansija gali įtakoti deguonies nusodinimo procesui ir labai padidinti deguonies išsisklaidymą. Todėl deguonies nusodinimo procesai gali būti labai pagreitinami. Po atkaitinimo neutronais aukštoje temperatūroje (1000 - 1500 °C) labai padidėja deguonies nusodinimas (Ma ir kt., 2005).

Daug įvairių veiksnių daro įtaką nusodint deguonį. Tokiais veiksniais gali būti pradinė deguonies koncentracija bandinyje, terminis poveikis, atkaitinimo temperatūra ar atkaitinimo laikas. Šių defektų migracija vyksta po pirminės tarpinio silicio (*I*) ir vakansijų (*V*) kristalinėse gardelėse generacijos (Yang, 2005). Žinoma, jog svarbiausias faktorius kuris apibūdina apspinduliuotų defektų tipą yra spinduliuavimo temperatūra. Kai spinduliuavimo temperatūra yra mažesnė už 170 °C, svarbiausi vakansinio tipo defektai yra  $V$ ,  $V^2$  ir  $V^4$ . Kai spinduliuavimo temperatūra yra didesnė už 170 °C, tuomet formuojasi multivakansinio tipo defektas  $V^5$ . Jei spinduliuavimo temperatūra 45 °C, kuri kaip žinoma yra mažesnė už 170 °C temperatūrą, formuojasi minėti defektai:  $V$ ,  $V^2$ ,  $V^4$ . Maksimali koncentracija yra pasiekama esant didelėms spinduliuavimo dozėms, tačiau tuomet būna ribotos galimybės prisijungti *Si* (*I*), *VO* (Yang, 2005). Galima reakcija:

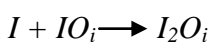


Absorbcijos linijos 956, 944, 936/cm kompleksų  $IO_i$  ir  $I_2O_i$  gauti silicyje atlikus FT - IR analizę.

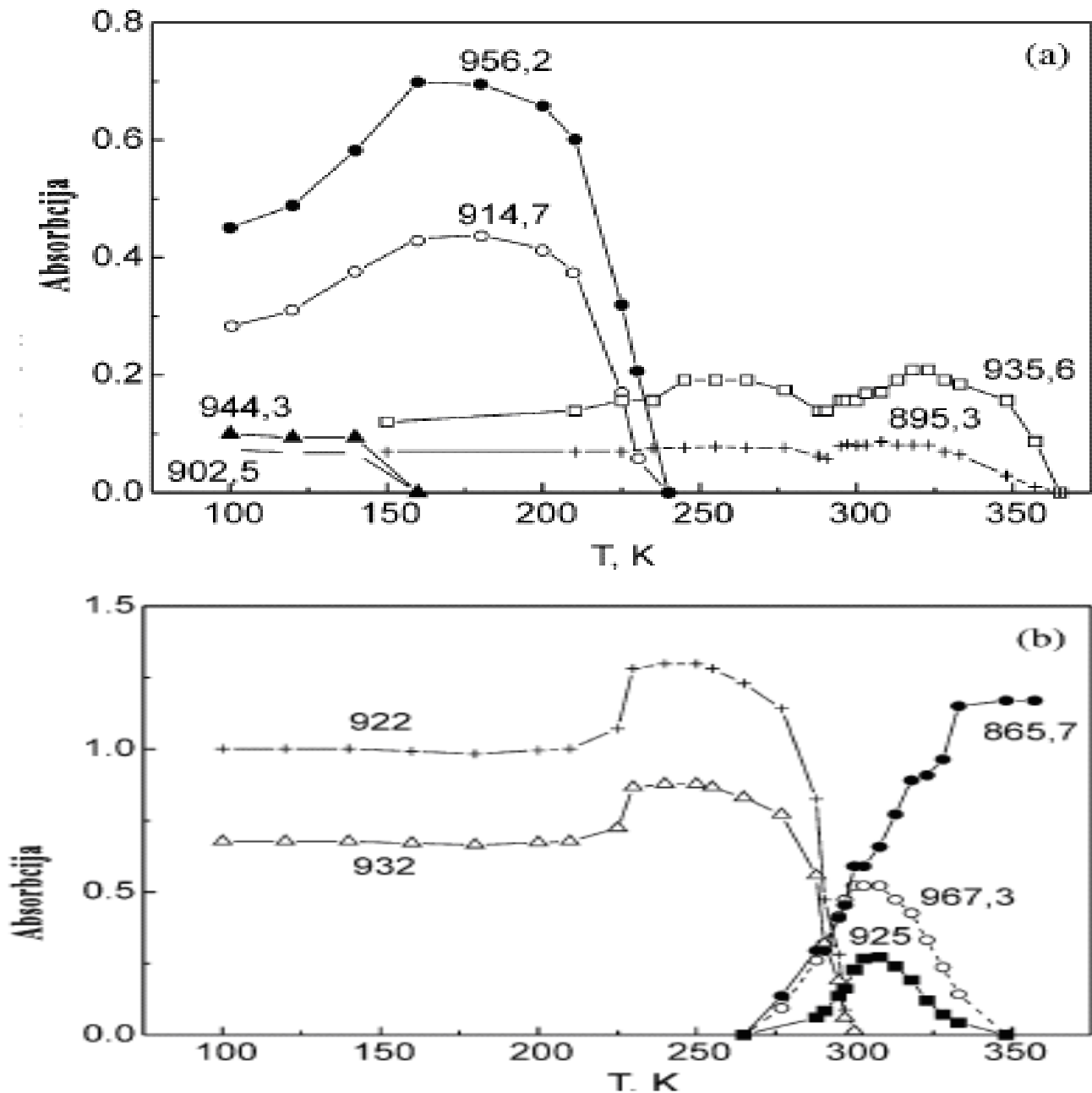
Anglimi praturtintame n - tipo silicio kristale, izotopai  $^{16}O$  ir  $^{18}O$  gali būti apšvitinami  $T = 80$  K temperatūroje su 5 MeV elektronais ir atkaitinami iki 300 K. Tokioje temperatūroje, galima nustatyti deguonies izotopų juostų poslinkius, susidarant kompleksams  $IO_i$  ir  $I_2O_i$ .

Linijos 944/cm ir 956/cm, labiausiai tikėtina, gautos jungiantis skirtingoms to paties centro konfigūracijoms, esant žemai temperatūrai. Abi linijos atkaitinamos esant 200 – 250 K temperatūrai. Linijų 922/cm ir 932/cm transformacija susijusi su  $C_i$ , kurio pasekoje įvyksta perėjimas šių linijų į 936/cm. Tikėtina, jog linijų 944/cm ir 956/cm išryškėjimui įtakoja  $IO_i$  kompleksas, kuris išlieka stabilus 200-250 K temperatūroje (Yang, 2005).

Linijos 936/cm išryškėjimui įtakoja kompleksas  $I_2O_i$ , kuris formuojasi vykstant reakcijai:



Remiantis deguonies izotopų  $^{16}O$ ,  $^{18}O$  ir anglies koncentracija, Khirunenکو (2001) nustatytė linijų 1107, 605/cm intensyvumą kambario temperatūroje, esant  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .



**15 pav.** a, b Absorbcijos linijos apšvitintame silicyje, atitinkamai:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  ir C (Khirunenکو ir kt., 2001)

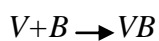
836/cm ir 800/cm juostos susiformuoja dėl deguonies ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) virpesių  $VO$  centre. Linijos 885, 847/cm susietos su centru, bet turi neigiamą krūvį, o 922, 932/cm atsiranda iš  $C_i$  atomų. Linijos 944, 956, 936/cm suformuojamos  $IO_i$  ir  $I_2O_i$  kompleksų, o 944, 956/cm susidaro bandinius apšvitinus skirtingomis dozėmis. Juostų intensyvumą lemia  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  izotopų koncentracija.

903/cm ir 915/cm linijos atskleidžia po apšvitinimo susiformavusius grįžtamus pakitimus, kurie panašūs į 903, 915/cm linijų atsiradimą iš komplekso  $I^{18}O_i$ . Manoma, jog linija 895/cm yra  $^{18}O$  izotopo analogas, o 936/cm susijusi su  $I_2O_i$  defektu. Linijos 895, 936/cm atkaitinamos 350 K temperatūra, o jų išnykimas susietas su A - centro silpnėjimu. Galimai, VO defektas yra efektyvus pagavos centras I atomų (Khirunenکو, 2001).

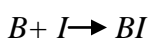
Žinoma, kad  $O_i$  pagauna I į kompleksą  $IO_i$ , kuris išlieka stabilus žemesnėje nei 300 K temperatūroje. Komplekso  $IO_i$  FT - IR linijos yra 960/cm, 966/cm, 953/cm. Apšvitinus 80 K Cz - Si išryškėja trys IR absorbcijos linijos esančios 936, 944 ir 956/cm. Šios juostos, taip pat priskiriamos  $IO_i$  kompleksui (Khirunenکو, 2001). Pastarasis defektas gali pagauti dar vieną I ir suformuoti kompleksą  $I_2O_i$ . Juostos 903 ir 915 /cm priskiriamos kompleksui  $I^{18}O_i$ , o 895/cm priskiriama deguonies izotopui  $^{18}O$ , kai tuo tarpu 936 /cm linija, tikėtina, susijusi su  $I_2O_i$  kompleksu (Backlund, 2007).

Viename iš populiariesnių dvigubų termodonorų modelių šerdyje yra  $IO_{2i}$ . Pakartotini švitinimai skatina kurtis  $I_2O_{2i}$ , turintį linijas 918 ir 1034/cm. Taip pat, abiems centrams priskirta linija 545/cm. Žinoma, kad  $IO_{2i}$  yra elektriškai aktyvus ir kuria akceptorinį lygmenį  $E_c - 0.11 eV$ . Kambario temperatūroje šie defektai stabilūs, o atsikaitina  $IO_{2i}$  ties 400 K ir  $I_2O_{2i}$  ties 550 K. Kai bandinyje yra daug deguonies ir mažai anglies, išryškėja 936/cm linija ( $2IO_i$ ).

Cz - Si, kaip deguonis ar anglis, taip pat įprasta yra boro priemaiša. Pastaroji priemaiša draustinėje juostoje kuria seklų lygmenį, tačiau dalis boro yra elektriškai neaktyvus. Apšvitinant, boras esantis gardelės mazge ( $B_S$ ), sąveikauja su tarpmazginiu  $Si_i$ , susikuria tarpmazginis boro atomas ( $B_i$ ). Migruodama vakansija prisijungia borą:

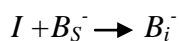


Šis kompleksas nestabilus kambario temperatūroje. Žinoma, kad tarpinis silicis I gali jungtis su boru į kompleksą:



Kita vertus, gerai žinoma, jog savas mazginis I jungiasi su mazginiu boru.

Kompleksas BI išlieka stabilus maždaug 230 K temperatūroje. Neigiamai įkrautas boro atomas, gaunamas sekančiai:



$B_i$  išlieka stabilus kambario temperatūroje defektas  $B_i^0$  atkaitinamas 30 min. laikotarpyje esant 300 K temperatūrai.

Kompleksas  $B_iB_s$  išlieka elektriškai neaktyvus, kuriamas kambario temperatūroje. Galimas komplekso lygmuo  $E_C - 0.26 \text{ eV}$ . Gali reaguoti su deguonies arba anglies tipo defektais sudarydami kompleksus  $B_iC_i$ ,  $B_iO_i$ . Kompleksai  $B_iB_s$  ir  $B_iB_sH_i$  išlieka stabilūs iki  $400^\circ\text{C}$  (Adey, 2003).

Boro ir anglies atomai, tampa tarpmazginių atomų pagavos centrais. Esant judrioms vakansijoms ( $V$ ) galima reakcija:  $B_i$  atstatymo į mazginę padėtį  $B_s$ . Švitinant  $V$ , atsiranda vienodas kiekis  $i$  kompleksų, o  $V$  koaguliuojant, pasidaro perteklius  $i$ , tuomet dalis jų, sudaro paramagnetinius centrus. Tokiu būdu, po apšvitinimo, kristalo tūryje boras, būdamas elektriškai neutralus, sąveikauja su vakansiniais defektais ir po atkaitinimo gali pereiti į elektriškai aktyvią būseną. Tai įmanoma esant didelėms elektronų švitinimo dozėms ir „švariam“ Si (jame anihiliacija nėra dominuojantis procesas), arba naudojant švitinimą su greitu  $V$  ir  $i$  kūrimu, pavyzdžiui, naudojant neutronus ar jonus. Apšvitinus didelę boro koncentracija silicij, IR absorbcijos spektruose  $622,8/\text{cm}$  ( $^{11}\text{B}_3$ ) ir  $645,8/\text{cm}$  ( $^{10}\text{B}_3$ ) išryškėja  $Q$  - juostos (Yang, 2005).

### 3.3. VO, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O kompleksų koncentracijos identifikavimas, taikant FT-IR spektroskopiją

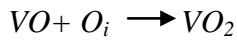
Gera žinoma, jog deguonis silicyje yra vienas iš aktyvesnių vakansijų pagavos centrų. Vakansijos - deguonies ( $VO$ ) kompleksas, buvo vienas iš pirmesnių radiacinių defektų, identifikuotų neutronais apšvitintame Čiokralskio silicyje ( $Cz - Si$ ) (Yang, 2005). Šiame defekte deguonies atomas turi vakansiją.

Dabartiniu metu, šio komplekso savybės pakankamai plačiai tyrinėjamos. Žinoma, jog defektas įneša į draustinę juostą akceptorinį lygmenį  $E_c - 0.17 \text{ eV}$ . Komplexas gali būti analizuojamas EPR spektroskopijos bei IR absorbcijos, kaip neutralios (spektras  $Si - SI$ , absorbcijos juosta  $836/\text{cm}$ ) bei neigiamos konfigūracijos (spektras  $Si - BI$ , absorbcijos juosta  $885/\text{cm}$ ).

$VO$  yra pagrindinis centras po neutronų apšvitinimo  $Cz - Si$ .

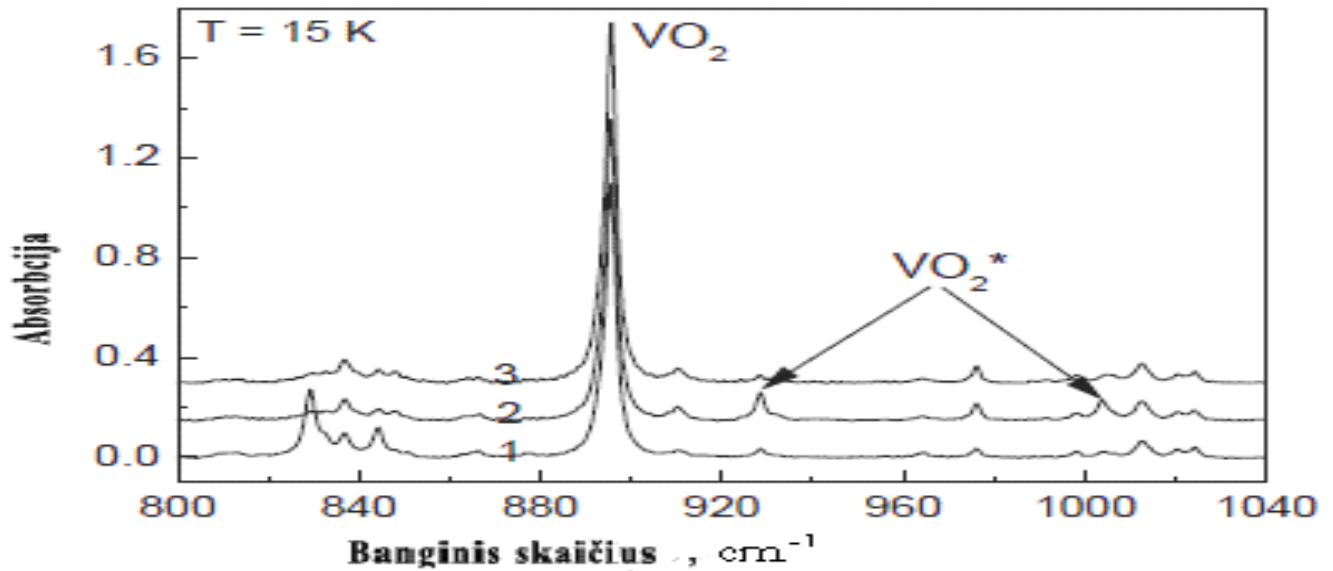
A - centro atkaitinimas neutronais apšvitintame  $Cz-Si$ , susideda iš dviejų procesų. Pirmiausia silpnai apšvitinus  $Cz - Si$  neutronais,  $VO$  yra pagaunama  $O_i$ . Didinant spinduliavimo dozę, silicyje daugėja vakansijų, kurios silpnai susijungusios su  $O_i$ ,  $VO$  komplekso pavidalu. Vadinasi  $O_i$  intensyvumas mažėja, kai spinduliavimo dozė didėja iki  $6 \cdot 10^{18} \text{ n/cm}^3$  ir  $O_i$  transformuojasi į  $VO$ . Antra,  $VO$  kompleksas pagauna klajojančias vakansijas, kai  $Cz - Si$  apšvitinamas didelėmis neutronų dozėmis (Yang, 2005). Esant žemoms temperatūroms, linijos  $835/\text{cm}$  ir  $885/\text{cm}$  priskiriamos  $VO$  kompleksui, turinčiam neigiamą krūvį (Chen Gui-feng ir kt. 2006), tačiau  $300^\circ\text{C}$  temperatūroje  $VO$  centras išnyksta

ir išryškėja  $VO_2$  kompleksas. Vadinasi, esant aukštoms temperatūroms, vakansijos - deguonies kompleksas atlieka svarbų vaidmenį prisijungiant deguonį, kuris yra efektyvūs spąstai vakansijoms silicyje (Lindström, 2003).



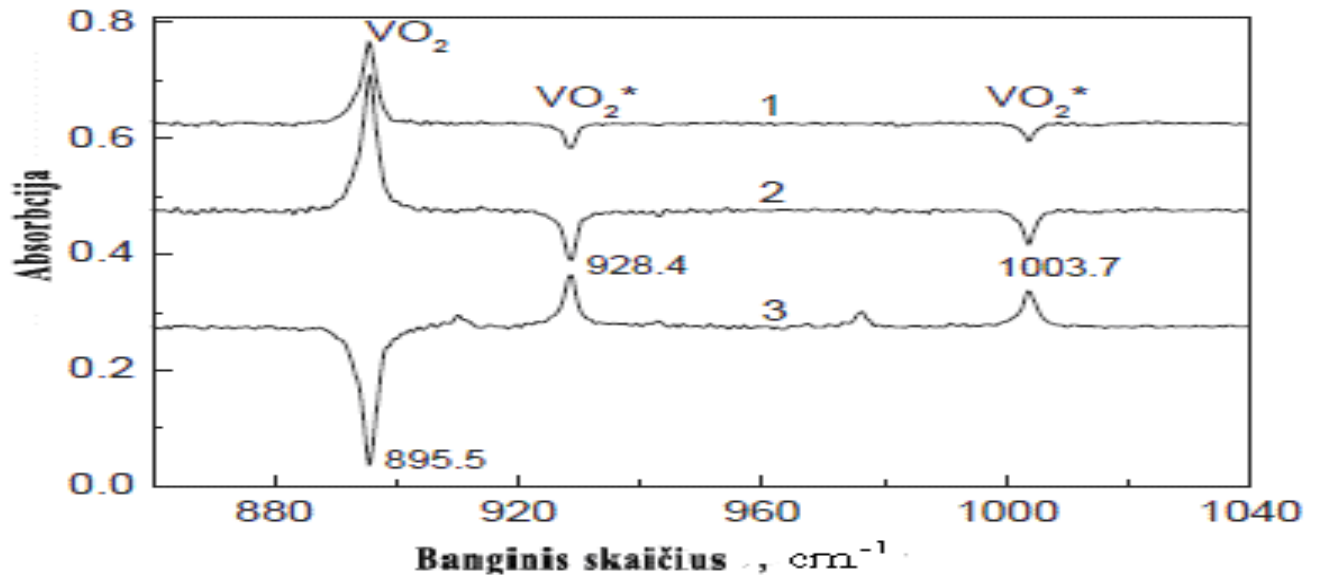
Įvairių tyrinėjimų metu atliktų pastaruoju dešimtmečiu, nustatyta, jog iš tikrųjų kompleksas vakansija - du deguonies atomai, tampa pagrindiniais radiaciniais defektas, besiformuojančiais atkaitinus  $VO$  kompleksą silicio kristale, kuris užaugintas Čiochralskio (Cz - Si) metodu ir apšvitinamas greitaisiais neutronais.

Londos C.A. (2007) pristato įvairius atominius modelius  $VO_2$  kompleksui, kur deguonies atomai egzistuoja skirtingose padėtyse. Komplexo  $VO_2$  absorbcijos linijos 914/cm ir 1000/cm. Pagal Khirunenکو L.I. (2005)  $VO_2$  komplekso linijos 919.6/cm ir 1008.9/cm (kambario temperatūroje). Linijos priskiriamos tarpiniai grandžiai (tarp  $VO$  ir  $VO_2$ ) defektų, kurie yra būdingi tik neutronais apšvitintiems bandiniams. Remiantis  $VO_2$  komplekso struktūriniu modeliu, pateiktu 1964 m. autorių Corbett J.W., Watkins G. D., ir patvirtintu atlikus šiuolaikinius teorinius skaičiavimus,  $VO_2$  komplekse, du deguonies atomai apjungia visus keturis nutrauktus vakansijų ryšius. Vadinasi, deguonies atomai užima ekvivalentines padėtis ir kiekvienas iš jų susijęs su dviem kitais silicio atomais.  $VO_2$  defektas turi du deguonies atomus ir vakansiją. Esant šių deguonies atomų vibracijai, 15 K temperatūroje,  $VO_2$  komplekso linijos yra 895.5/cm ir 889/cm kambario temperatūroje (Lindström, 2003).  $VO$  ir  $VO_2$  vaidmuo išsisklaidymo ir deguonies nusodinimo procese yra labai svarbus, ypatingai analizuojant  $VO$  ir  $VO_2$  mechanizmų plėtros procesą, įvairiomis greitųjų neutronų dozėmis apšvitinus Cz - Si bandinius. FT - IR spektrometru galima išmatuoti pakitimus, kurie susidaro apšvitinus. Cz - Si bandiniuose apšvitintuose elektronais, stebimos linijos 923/cm kambario temperatūroje, ir 928/cm (15 K), kurios išryškėja ir išnyksta analogiškai išryškėjant ir išnykstant 889/cm linijai. 16 paveiksle pateiktas absorbcijos spektras, esant 15 K, bandinį apšvitinus 2 MeV elektronais.



**16 pav.** Absorbācijas spektru fragmenti bandiniui Cz-Si: ( $[O_i]=1\cdot 10^{18}$ ,  $[C_s]=4\cdot 10^{16}$ ,  $[P]=2\cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ , atkaitintam: **1.** 320 °C temperatūrā, 30 val. atkaitinama, 2 MeV elektronais esant  $1,6\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-2}$ . **2.** 480 °C temperatūrā, 5 minutes atkaitinama. **3.** 250 °C temperatūrā, 50 val. atkaitinama (Lindstrom, 2003).

Linija 928.4/cm stebēta vienu metu su  $VO_2$  kompleksa linija 895.5/cm., kai  $VO_2$  koncentrācija  $1\cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ . 895/cm līnijas intensitāte palielinās pēc īsā laika intervāla (5 minūtes), esant 480 °C temperatūrai (2 spektrs), un atkaitinot  $V_2O_2$  defektu (829/cm), līnija 928/cm ievērojami palielinās, kopā ar citu līniju 1003.8/cm. Abieju līniju samazināšanās 928/cm un 1004/cm saistīta ar atkaitināšanu līdz 250 °C, 50 val. Atkaitināšanas secība 480 – 250 – 480 - 250 °C, kuro izmanto vairākas reizes un iegūst defektu kompleksu spektru. Tiek uzskatīts, ka  $VO_2$  komplekss ir bistabils un izpaužas kā divas atšķirīgas konfigurācijas, kuru viena  $VO_2^*$ .



**17 pav.** Absorbcijos spektras Cz-Si bandinyje, esant 15K temperatūrai, kai: **1.** 250 °C temperatūros atkaitinant 5 val. atėmus 480°C temperatūrą atkaitinant 5 min; **2.** 250 °C temperatūros atkaitinant 50 val. atėmus 480 °C temperatūrą atkaitinant 5 min; **3.** 480 °C temperatūros atkaitinant 5 min. atėmus 250 °C temperatūrą atkaitinant 50 val. (Lindstrom, 2003).

$VO_2$  atlieka svarbų vaidmenį deguonies nusodinimo procese, esant aukštai temperatūrai (Lindström, 2003).

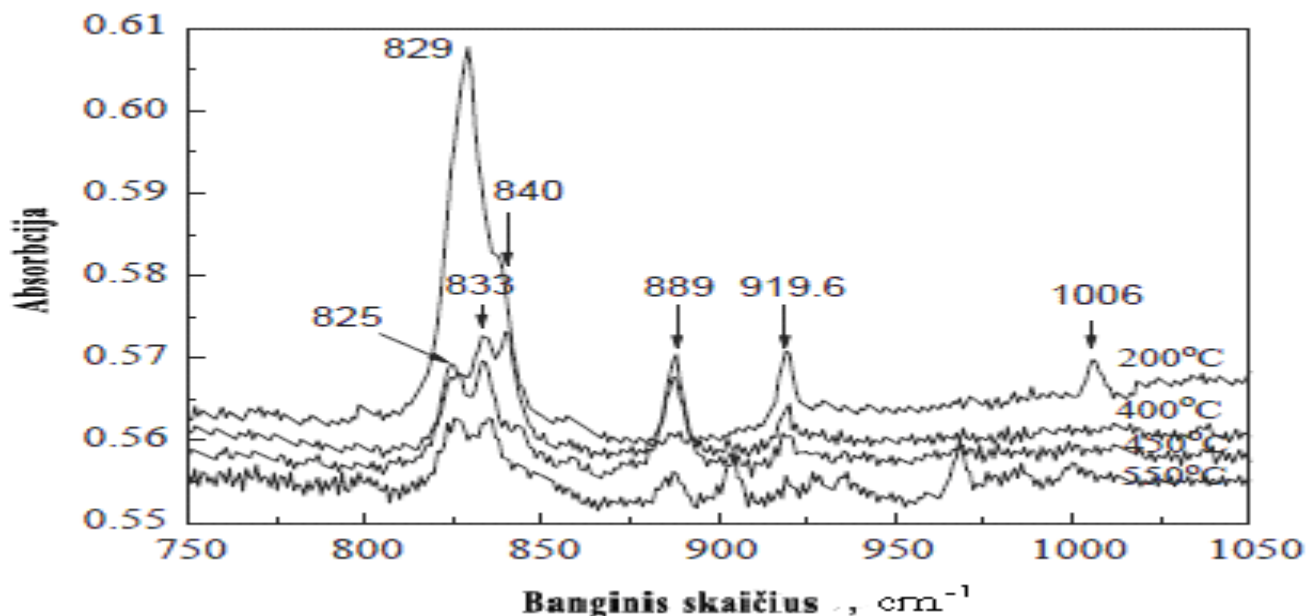
Ilgą laiką buvo manoma, jog minėtas kompleksas yra elektriškai neaktyvus. Kiek vėliau, jo egzistavimas buvo sąlygotas IR absorbcijos ties 895/cm, besiformuojančios dėl valentinių deguonies atomų virpesių. Neseniai nustatyta, jog iš tikrųjų, kompleksas  $VO_2$  yra bistabilus ir egzistuoja kita, metastabili šio centro konfigūracija  $VO_2^*$ , kurios vienas deguonies atomas yra vakansijoje, o kitas atomas užima tarpmazginę padėtį artimiausio  $Si - Si$  ryšio centre. Defekto, turinčio tokią konfigūraciją pilnutinė energija, tik 0.25 eV lenkia  $VO_2$  komplekso energiją.

Dauguma kompleksų gali įgyti  $VO_2^*$  būseną. Pakankamai aukštas barjeras (2 eV) egzistuojantis tarp  $VO_2^*$  ir  $VO_2$  kompleksų, leidžia stebėti  $VO_2^*$  komplekso būsenos kitimą ir tyrinėti defekto savybes atitinkamoje konfigūracijoje, kai temperatūra kinta nuo aukštos iki kambario temperatūros. Dvi vibracijos linijos 928.4/cm ir 1003.8/cm (15 K) priskiriamos  $VO_2^*$  kompleksui (Lindström, 2003). Mažomis dozėmis apšvitinus n - tipo silicij,  $VO_2^*$  įgyja linijas 967/cm ir 1023/cm, esant 15 K temperatūrai.  $VO_2^*$  yra elektriškai aktyvus VO centras, turintis neigiamą ir neutralią būseną.  $VO_2^*$  kompleksas gali būti analizuojamas kaip VO centras su greta esančiu  $O_i$ . Tikėtina, jog tokia defekto konfigūracija yra elektriškai aktyvi (Yang, 2005). Yang (2005), akcentuoja, kad esant 300 °C



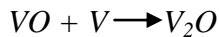
temperatūrai, nykstant  $VO$ , stebimas besiformuojantis  $VO_2$ , 889/cm (kambario temperatūroje arba 895.5 ties 15 K).  $VO_2$  vienoje iš metastabilių būsenų ( $VO_2^*$ ) yra mobilus. Tą būseną atitinka 928 ir 1004 /cm. Perėjimas iš  $VO_2^*$  į  $VO_2$  prasideda ties 250°C, o pusiausvyra pasiekama ties 300°C.

18 paveiksle pateiktas spektras, n - tipo silicio bandinį atkaitinus 200 - 500 °C temperatūrų diapazone.



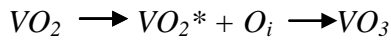
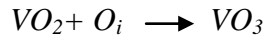
**18 pav.** FTIR spektras, bandinį atkaitinus 200-500 °C temperatūrų diapazone

18 paveiksle pateiktas FT - IR absorbcijos spektro fragmentas, mažomės dozėmis neutronų apšvitintame Cz - Si, kai atkaitinimo temperatūra kinta nuo 200 °C iki 500 °C.  $VO$  absorbcijos juosta 829/cm ir 919.6/cm formuojasi bandinį atkaitinus 200 °C temperatūra. Yang (2005) manymu, 919.6/cm linijos išryškėjimas susijęs su metastabiliu  $VO_2$  kompleksu t.y., kai  $VO$  jungiasi su  $O_i$ . Tikėtina, jog 840/cm linijos egzistencija, esant 50 % intensyvumui, yra dėl  $VO_2$  komplekso. Šis  $V_2O$  kompleksas identifiкуotas atlikus EPR tyrimus elektronais apšvitintame silicyje. Kadangi  $V_2O$  jungtis  $Si - O - Si$  turi  $VO$  struktūrą, tai manoma, jog deguonies vibracinės juostos  $V_2O$  labai panašios į  $VO$ . Esant tokiai atkaitinimo temperatūrai, vakansija klajojanti po silicij, gali būti lengvai pagaunama  $VO$  komplekso:

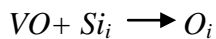
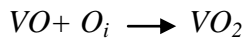


A - centras silpnina terminio donoro formavimą, kai Cz - Si apšvitinamas neutronais esant 450 °C temperatūrai. Toliau švitinant, vakansijos yra pagaunamos A - centru, todėl formuojasi divakansijos – deguonies kompleksas  $V_2O$ . Abiejų centrų,  $VO$  ir  $V_2O$ , anihiliacija vyksta 300 - 400 °C temperatūrų intervale. 840/cm bei 919.6/cm intensyvumas IR absorbcijos linijų, susietas su A – centru,  $O - V - O$  ar

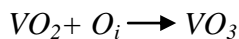
$V_2O$  kompleksu, suformuotu prisijungus  $V$ ,  $V_2$  ar  $O_i$  (Yang, 2005). Tai yra labai svarbu analizuojant komplekso  $VO_2$  perėjimo į  $VO_3$  kinetinį modelį.



Šiluminis poveikis multideguoniniam - vakansijos ( $VO_n$ ) centrui, kuris susiformuoja apšvitinus elektronais Cz - Si bandinius, gali būti išanalizuotas IR spektroskopijos pagalba panaudojus dvi grupes bandinių, kurių koncentracijos atitinkamai yra:  $[Ge] = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ir  $[Ge] = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Žinoma, jog A - centro arba vakansijos – deguonies kompleksai, gali būti atkaitinami kambario temperatūroje, jei į bandinius įterpiamas didelis Ge kiekis. Atsižvelgus į tai, kad Ge atomai silicyje migruoja, todėl galimos reakcijos  $VO$  su  $O_i$  bei  $Si_i$ :

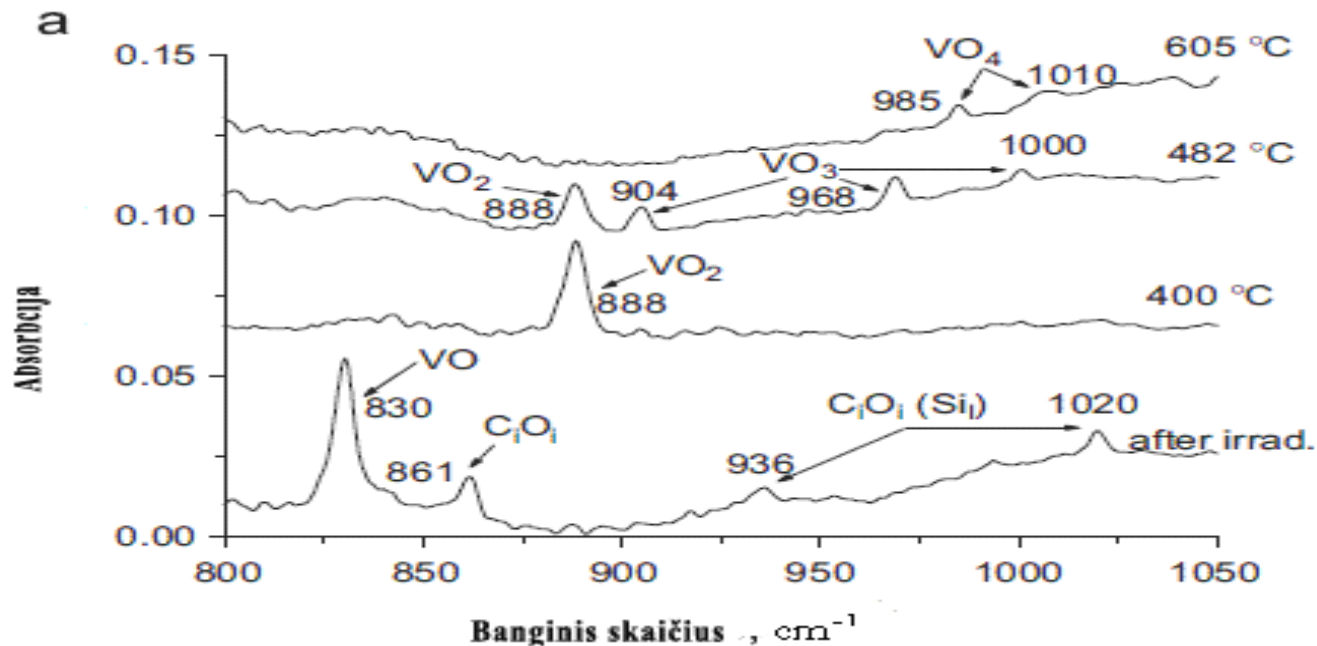


Santykis A - centrų, konvertavusių į  $VO_2$  defektus yra mažesnis medžiagoje, kurioje gausu Ge atomų. Tai analogiška sekančiai reakcijai:

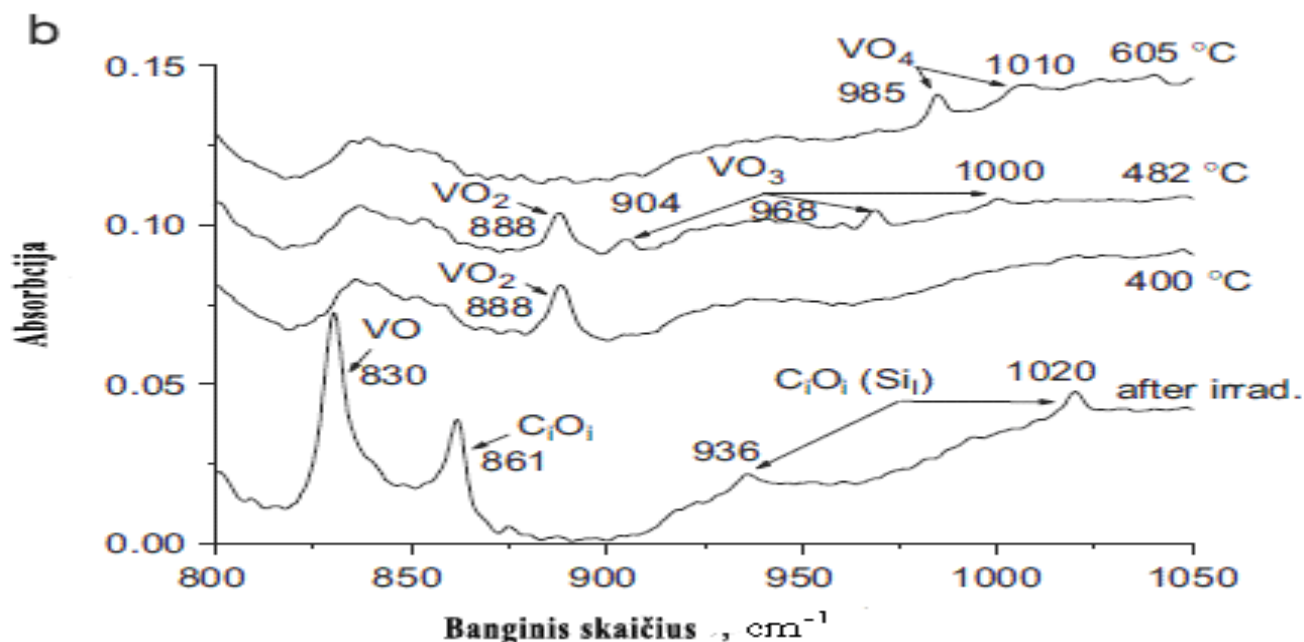


Reakcija,  $VO_3 + O_i \longrightarrow VO_4$  atskleidžia normos pakitimus, esant perdideliu germanio kiekiui (Lindström, 2003).

Tokie defektai atstovauja  $VO_n$  defektų klasei, kuri formuojasi susiliejant deguonies atomams į pradinius  $VO$  branduolius. Anglies ir germanio priemaišos silicio atomuose yra dažnos, todėl gali būti, kad jos yra svarbios radiacinio ir terminio apdirbimo procesuose.  $Ge$  atomų priemaišos labiau sąveikauja su vakansijomis.  $Ge$  - vakansijų kompleksas silicyje gali išlikti nestabilus esant 220 - 280 K temperatūrai.



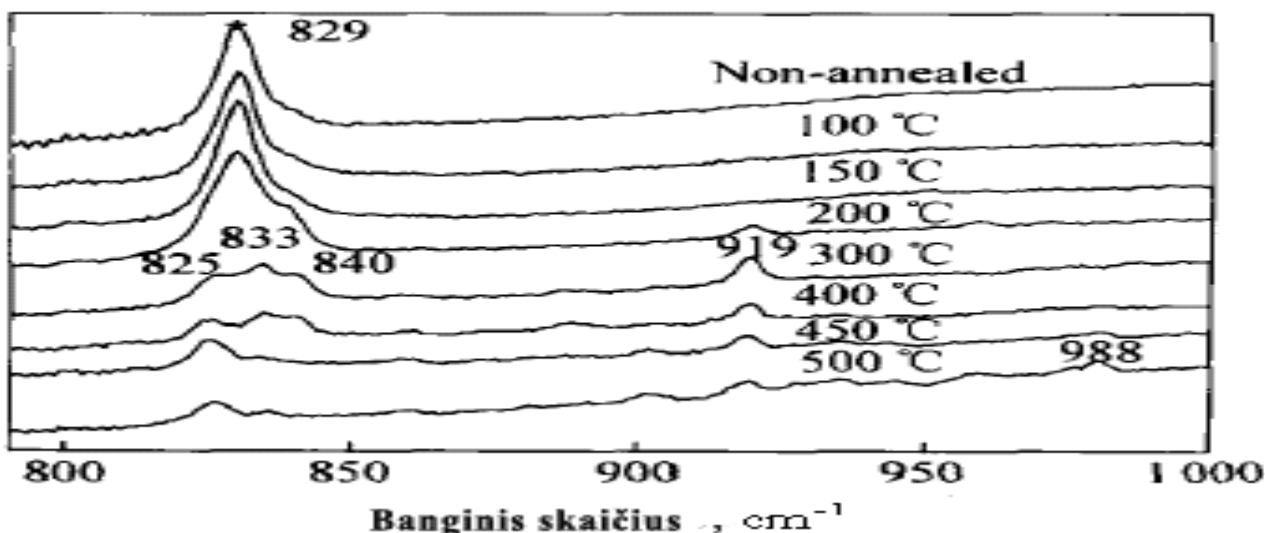
19 pav. a pateiktas IR absorbcijos spektro fragmentas silpnai Ge legiruotame Cz - Si bandinyje, apšvitintame greitaisiais elektronais ir atkaitintame atitinkamose temperatūrose (Londos, 2007)



20 pav. a pateiktas IR absorbcijos spektro fragmentas, stipriai Ge legiruotame Cz - Si bandinyje, apšvitintame greitaisiais elektronais ir atkaitintame atitinkamose temperatūrose (Londos, 2007).

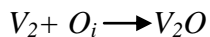
Atkaitinimas iki 200 °C divakansijos pagaunamos  $O_i$  ir formuojamas kompleksas  $V_2O$  (840/cm). Mažėjant linijai 829/cm ( $VO$ ), trys infraraudonosios absorbcijos linijos 825, 834 ir 840/cm ( $V_2O$ ) kinta, kai yra atkaitinama nuo 200 °C iki 500 °C temperatūros. Atkaitinus iki 450 - 500 °C, absorbcijos linijos yra 834, 825 ir 889/cm. Padidinus spinduliavimo dozę, A - centro „elgesys“ pakinta, o  $VO_2$  susidarymo galimybė sumažėja (Yang, 2005).

Pastaraisiais dešimtmečiais nustatyti svarbūs aspektai susiję su vakansijų ir divakansijų formavimosi kompleksais silicyje. Skirtumai pastebėti atkaitinant vakansijos - deguonies kompleksą įvairiomis dozėmis neutronų Cz - Si, kai S1 bandinio  $5 \cdot 10^{17} n/cm^3$ , o S2 bandinio  $0.7 \cdot 10^{19} n/cm^3$ .

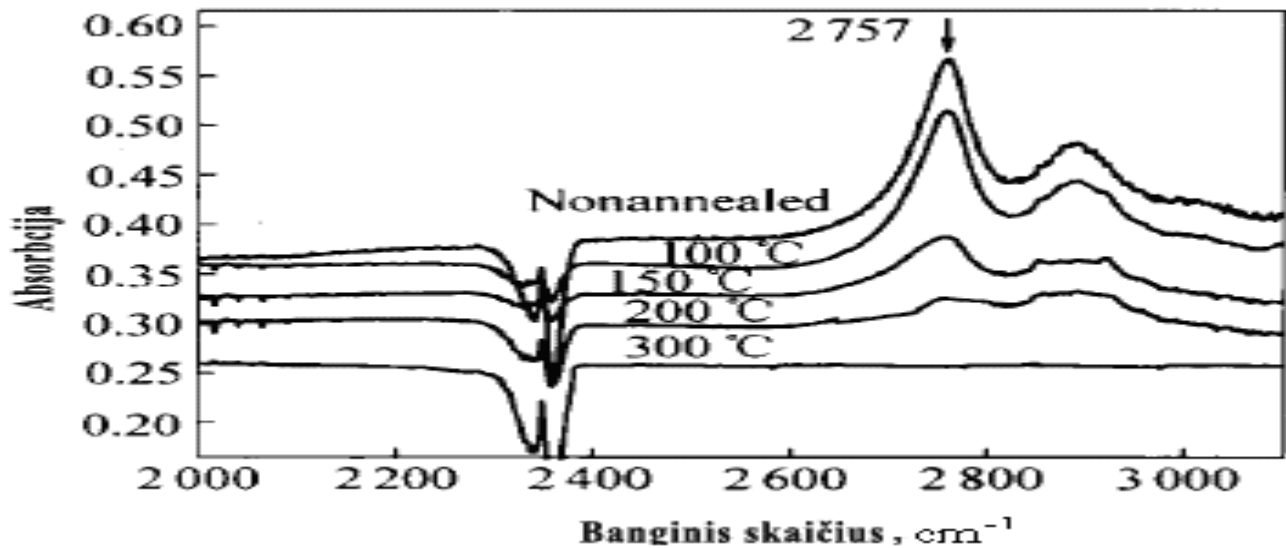


**21 pav.** FT - IR spektras S1 bandinyje, mažomis dozėmis neutronų apšvitintame Cz - Si ir atkaitintame nuo 200 °C iki 500 °C (Chen Gui - feng ir kt., 2006)

$V_2$  kompleksas pradeda išnykti esant 150 °C ir visiškai pranyksta esant 300 °C temperatūrai, todėl 840/cm linijos išnykimas susijęs su klajojančiu  $V_2$ , kuris pranyksta susijungęs su  $O_i$ .



Apšvitinus silicį didelėmis neutronų dozėmis, pakinta atomų gardelės. Esant žemoms temperatūroms, absorbcijos linijos esančios 2755 ir 2883/cm, priskiriamos  $V_2$ . Apšvitinus 40 °C, apie 1 % vakansijų sudaro divakansijas.  $V_2$  juostos intensyvumas atitinka 2755/cm (22 pav.).

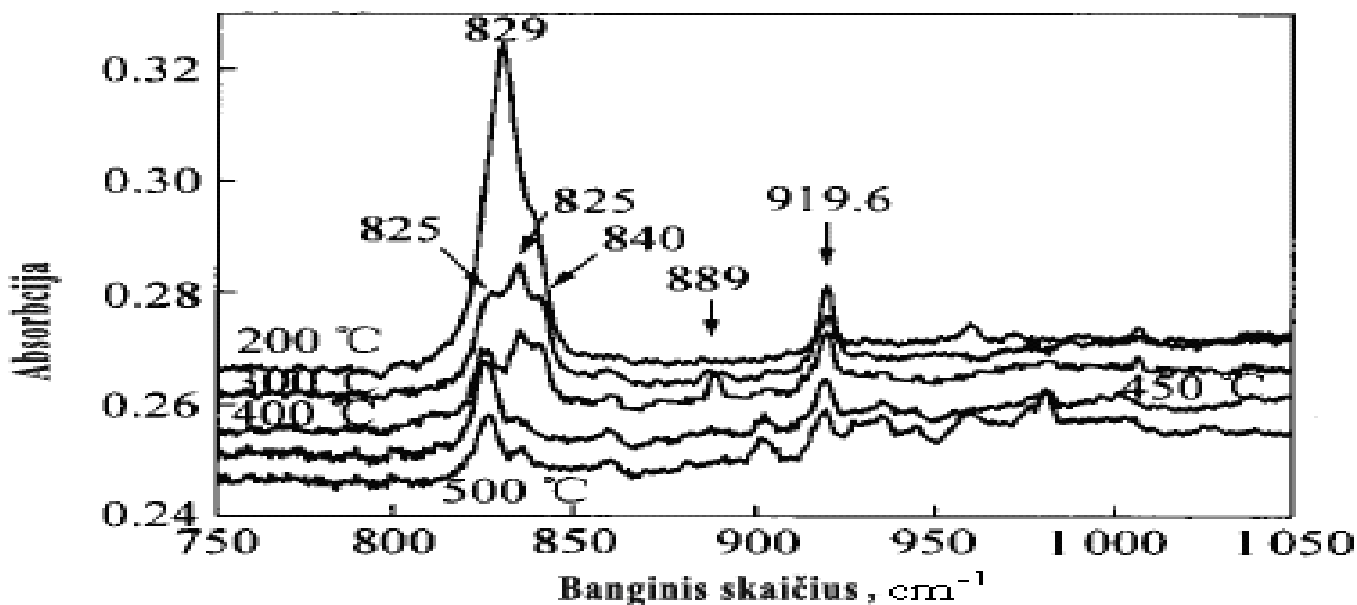


**22 pav.** Divakansijų, atkaitintų 100 - 300 °C temperatūriniam intervale, optinis tankis (Yang ir kt., 2005)

IR absorbcijos juosta 825/cm susieta su  $V_2O_2$  kompleksu, išryškėja po apšvitinimo  $Si$  didesne neutronų doze ir atkaitinus 300 - 400 °C temperatūromis. Kai  $VO$  pagaunamas kito  $VO$  defekto, esant žemoms atkaitinimo temperatūroms (300 °C), o klajojantis  $V$  yra pagaunamas  $VO_2$  komplekso, atkaitinus 400 - 450 °C temperatūroje, formuojasi kompleksas  $V_2O_2$ .

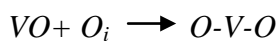
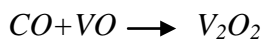
Jei atkaitinimo temperatūra 500 - 550 °C, tai egzistuoja dvi absorbcijos linijos: komplekso  $V_2O_2$  linija yra 825/cm ir komplekso  $V_3O_2$  absorbcijos linija yra 834/cm. Grupelė absorbcijos linių, tokių kaip 902/cm, priskiriama kompleksui  $VO_3$ , o linijos 928, 958 ir 980/cm priskiriamos kompleksui  $VO_4$ . Esant tokiam temperatūriniam intervalui,  $O_i$  turi didelį difuzinį greitį, kuris dar įvardijamas kaip abnormaline difuzija.  $O_i$  pagavimas  $V$  ar  $VO$ , priklauso nuo  $O_i$  judrumo ir turi įtakos kompleksų  $V_2O_2$  ir  $V_3O_2$  formavimui. Susidarę kompleksai pagauna kitus  $V$  ar  $VO$  ir taip formuojama eilė naujų  $V_nO_m$  defektų.

$V_nO_m$  kompleksų įvairovė, susiformuoja apšvitinus ir atkaitinus iki tam tikros temperatūros. Kadangi apšvitinus  $Cz - Si$  formuojasi deguonies - vakansijos kompleksas, taip vadinamas  $A$  - centras, vadinasi vienas deguonies atomas užima vakansijos vietą. Esant terminiam atkaitinimui, defektai transformuojasi į  $V_mO_n$  kompleksus, sudarytus iš vakansijų ir deguonies (Londos, 2007). Yang (2005) manymu,  $V_2O_2$  ir  $V_3O_2$  kompleksų vaidmuo deguonies nusodinimo procese, turi lemiamą įtaką esant ir kitokioms atkaitinimo temperatūroms (23 pav).



**23 pav.** FTIR spektras S2 bandinyje, didelėmis neutronų dozėmis, apšvitintame Cz-Si ir atkaitintame nuo 200 °C iki 500 °C temperatūrų diapazone (Yang ir kt., 2005)

Po atkaitinimo 400 - 450 °C temperatūromis, išryškėja IR absorbcijos linijos 834/cm -  $V_3O_2$ , 889/cm -  $VO_2$ , 825/cm -  $V_2O_2$  kompleksų.



Atkaitinus  $VO$  didelėmis dozėmis neutronų, vyksta du procesai: pirmiausia, klajojantis  $A$  – centras, jungiasi formuodamas kompleksą  $V_2O_2$ , antra,  $A$  - centras pagaunamas kaimyninio  $O_i$ , prie kurio prisijungia  $V$  ir sudaromas kompleksas  $V_2O_2$  (Chen Gui - feng ir kt., 2006).

Pakitimai, gauti aukštos energijos neutronais apšvitintuose bandiniuose, sąlygoja silicio parametrų pakitimus, kurie atsiranda dėl defektų formavimosi.

Vakansijos gali sudaryti kompleksus su kitomis mazginėmis priemaišomis ( $P$ ,  $As$ ,  $Sb$ ,  $B$ ,  $Al$ ,  $Ge$ ,  $Sn$ ).

Potsidi (2006) atlikta 829/cm piko analizė, rodo 840/cm petį, didesnių energijų srityje ir silpną absorbciją ties 919.6/cm, atkaitinus 200 °C temperatūroje. 919.6/cm linijos kilmė yra  $VO_2$  ( $O - V - O$ ) bistabilumas. 840/cm linija atitinka  $V_2O$ . Šioje temperatūroje  $V$  gali laisvai klajoti po kristalą.

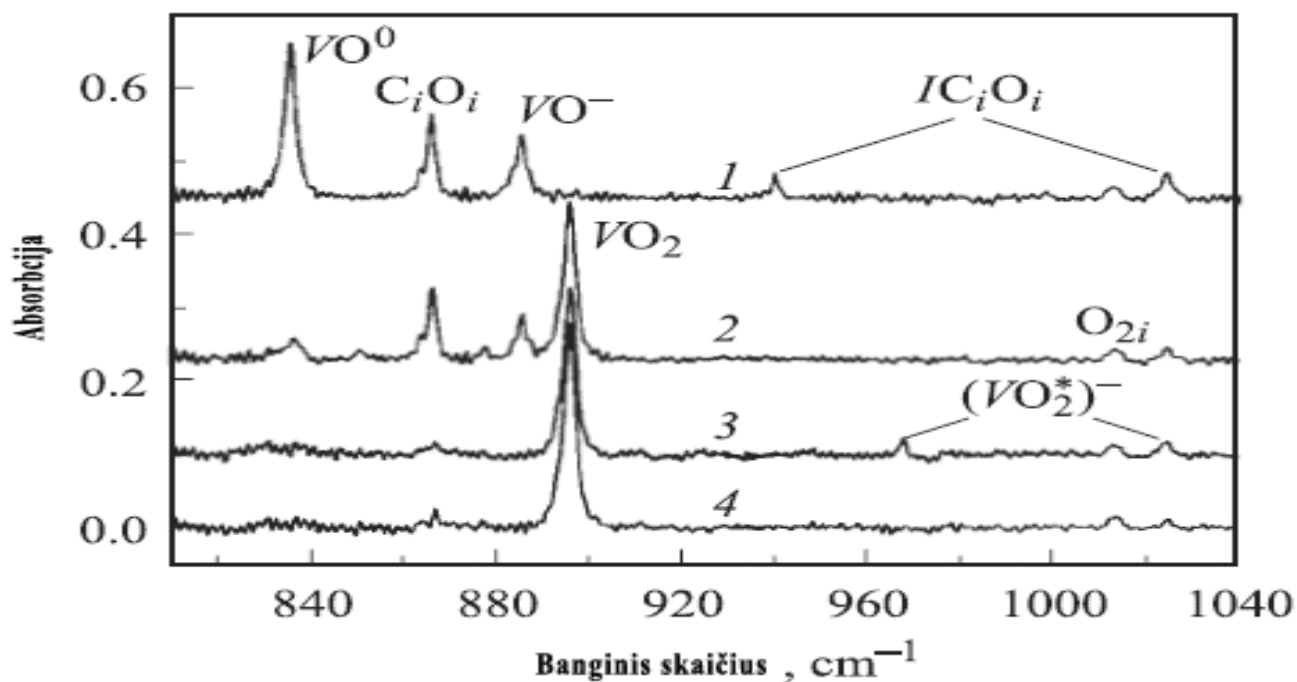
Kai atkaitinimo temperatūra siekia 400 °C, stebima  $VO_2$  juosta 889/cm. Didinant atkaitinimo laiką iki 10 val., arba keliant temperatūrą iki 450°C,  $VO$  pagaunamas į  $VO_2$ . Vyksta tokia reakcija:  $VO$

+  $O_i = O - V - O$  (300 °C) po kurios  $O - V - O$  virsta  $VO_2$ . 825/cm juosta atitinka  $V_2O_2$  kompleksą, atsirandantį neutronais švitintą Si, atkaitinant 300 – 400 °C temperatūra.

Esant 500 – 550 °C atkaitinimo temperatūrai, lieka dvi sugerties linijos 825 ( $V_2O_2$ ) ir 834 ( $V_3O_2$ ), linija  $VO_3$  komplekso 902/cm bei linijos 928, 958, 980/cm  $VO_4$  komplekso. Manoma, jog šioje temperatūroje  $O_i$  difuzija labai sparti, todėl  $V_2O_2$  ir  $V_3O_2$  tampa stambesnių deguonies klasterių užuomazgomis.

Apšvitinus didesnėmis dozėmis ir atkaitinus 400 – 450 °C temperatūra,  $V_3O_2$  ir  $VO_2$  kompleksų juostos nyksta, o lieka linijos 825 ir 919.6/cm.  $O_i$  atomai pagauti  $O - V - O$  nesitransformuoja į  $VO_2$ .  $VO, A$  centrai,  $O_i$  ir  $V$  transformuojasi į  $V_2O_2$ . Nustatytas 1.8; 3.3; 3.3 – 3.6 ir 3.9  $\mu\text{m}$  ryšys su divakansijomis (Lindström, 2003).

Lindström (2003), tyrinėdamas Si n - tipo bandinius apšvitintus nedidelėmis dozėmis greitųjų elektronų aptiko, jog išryškėja juostų poslinkis, kuris sąlygojamas  $VO_2^*$  komplekso. 24 paveiksle pateiktas žematemperatūrinio apšvitinimo absorbcijos spektras n - tipo bandiniui. Cz - Si (1 spektras) atkaitinto atitinkamai 300 °C, 480 °C, 250 °C (spektrai 2, 3, 4 atitinkamai).



**24 pav.** Žematemperatūrinio apšvitinimo absorbcijos spektras, bandiniui n – Cz - Si (Мурин, 2006)

Po apšvitinimo pagrindiniais defektais, formuojasi A - centrai, kompleksai tarpmazginio anglies ( $C_i$ ) ir tarpmazginio deguonies ( $O_i$ ) bei kompleksai savų tarpmazginių atomų su anglimi ir deguonimi ( $IC_iO_i$ ). Juostos 836/cm ir 885/cm (1 spektras) byloja, jog A - centrai esant žemai

temperatūrai egzistuoja neutralioje bei neigiamai sužadintose būsenose. Atkaitinus iki 300 °C temperatūros, 24 valandų laikotarpyje, susiaurėja  $VO$  intensyvumo juostos ir formuojasi juostos 895/cm, kurios sąlygotos komplekso  $VO_2$ . Atkaitinus iki 480 °C (spektras 3) visiškai išnyksta  $A$  - centro juostos, stebimas juostos 895/cm plėtimasis ir naujų juostų 967/cm ir 1023/cm atsiradimas. Atkaitinus iki 250 °C, 30 val. laikotarpyje, stebimas ryškus intensyvumo juostų sumažėjimas ir juostos 895/cm plėtimasis (4 spektras). Tokie kitimai būdingi bistabiliam kompleksui  $VO_2$  (Мурин, 2006).

Ge legiruotame Cz - Si bandinyje,  $VO$  juosta stebima ties 830/cm,  $VO_2$  - 888/cm,  $VO_3$  - 904, 968, 1000/cm ir  $VO_4$  - 985, 1010/cm. Esant aukštesnėms nei 480 - 500°C,  $VO_2$  sąveika su  $O_i$  ir  $O_{2i}$ , transformuoja  $VO_2$  į kompleksus  $VO_3$  ir  $VO_4$ , kurių pasekoje, toliau formuojasi  $VO_5$  ir  $VO_6$ . Manoma, jog būtent šie centrai atsakingi už deguonies nusėdimo greitį, apšvitintuose Cz - Si kristaluose (Мурин, 2006).



## IV. EKSPERIMENTO REZULTATAI

Modeliuodami pasinaudojame eksperimentų rezultatais, aprašytais Stuknio (2009) darbe.

Eksperimento metu naudojamas „PHYWE“ firmos Rentgeno spindulių difraktometras su keičiamais anodais (eksperimente naudoti tik vario ir molibdeno). Imama maksimali anodinė įtampa 35 kV ir keičiama kas 0,1 kV, o srovė 1mA ir keičiama kas 0,01mA. Atliekant eksperimentą, silicio plokštelės švitinamos Rentgeno spinduliais. Plokštelės tiriamos „Thermo Nicolet IR 100 FT - IR“ spektroskopu. Cz – Si bandiniuose nustatinėjama anglies, deguonies koncentracija prieš švitinimą ir po švitinimo Rentgeno spinduliuote. EZ OMNIC programos pagalba analizuojamas tiriamųjų bandinių spektras.

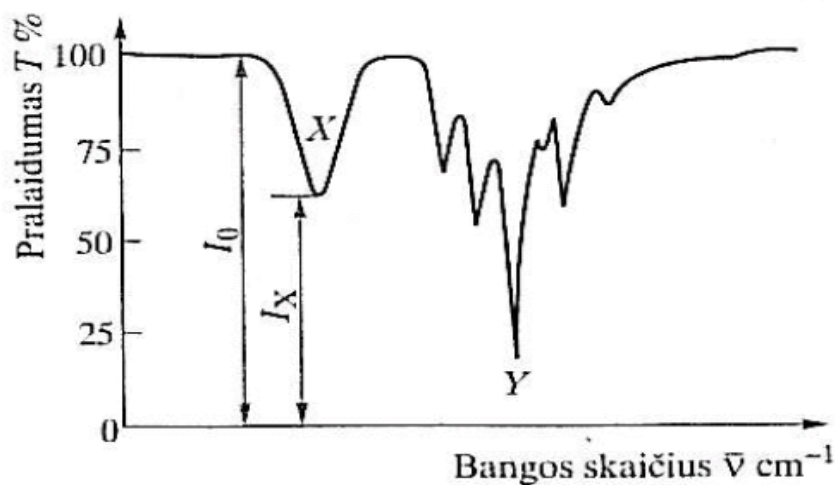
Tyrimai atlikti panaudojant molibdeno (Mo) anodą. Maksimali fotonų energija 35 keV. Maksimali anodinė įtampa  $U = 35$  kV, t.y. maksimali leistina „PHYWE“ difraktometro įtampa. Anodinė srovė  $I = 1$  mA taip pat parinkta maksimali leistina (siekiant išgauti maksimalų fotonų skaičių  $N \approx 10^9$  kvantu/cm<sup>2</sup>s). Naudoti p - tipo Cz - Si bandiniai, kurių storis 0.06 cm. Atskirai atliktas eksperimentas, kai tas pats bandinys švitinamas kelis kartus. Su vario anodu Si plokštelės švitinamos 2 kartus. Pirmas švitinimas truko 4 valandas, antras – 5 valandas praėjus parai po pirmo švitinimo. Kaip minėta ankščiau, prieš švitinimus ir po jų bandiniai buvo tiriami FT - IR spektroskopu ir palyginami jų absorbcijos spektrai. Absorbcijos spektrai pateikti paveiksluose. Naudojant molibdeno anodą, Si plokštelė buvo švitinama 5 valandas. Prieš ir po švitinimo absorbcijos spektrai pateikti paveiksluose.

EZ OMNIC programos pagalba registruojamas tiriamojo bandinio spektras. Bazinės linijos metodu, anglies ar deguonies spektre, išmatuojamas  $I$  bei  $I_0$  ir apskaičiuojamas optinis tankis  $A$ . MathCad pagalba apskaičiuojamas koncentracijos pokytis. Tiriamas anglies ir deguonies pralaidumų skirtumas.

### 4.1. Kiekybinė analizė

Infraraudonojoje spektrinėje analizėje tiriamosios medžiagos spektras registruojamas  $\bar{\nu}-I$  kordinatėse. Norint nustatyti optinį tankį, turime žinoti krintančiojo elektromagnetinio srauto stiprį  $I_0$  ir perėjusio per tiriamąjį bandinį srauto stiprį  $I$ . Jei 100 % pralaidumas nėra bazinė linija (25 pav, absorbcijos juosta Y) arba jei analizei naudojamą absorbcijos juostą užkloja kitos absorbcijos juostos,

tai toks optinio tankio nustatymo būdas netinka. Tokiais atvejais optiniam tankiui nustatyti taikomi metodai, tokie kaip: bazinės linijos ir santykinės absorbcijos matavimo metodas (Mickevičius, 1998).

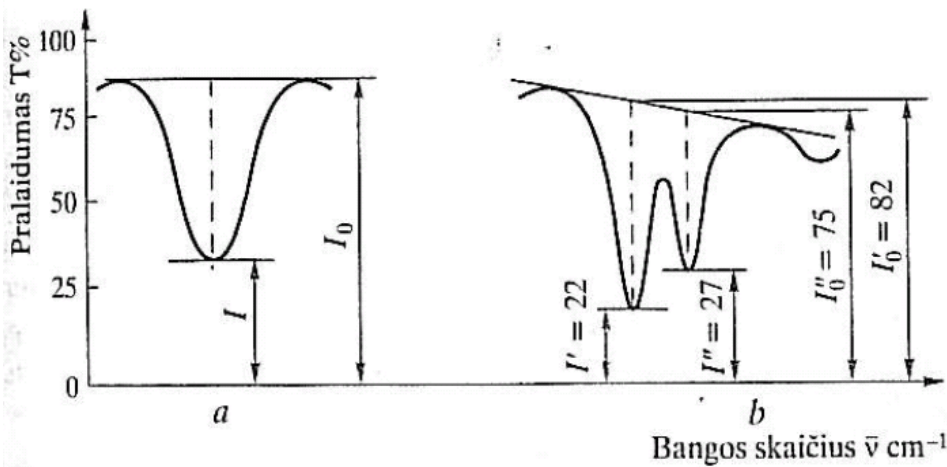


**25 pav.** Hipotetinis infraraudonasis spektras (Mickevičius, 1998)

Nustatant bazinės linijos metodu, per taškus, atitinkančius spektro foną, arba per taškus, kurių padėtis nepriklauso nuo koncentracijos (pavyzdžiui, pralaidumo maksimumas), brėžiama tiesė, vadinamoji bazinė linija, kurios atžvilgiu nustatomas dydis  $I_0$  (26 pav).

Tiriamosios medžiagos koncentracija nustatoma gradavimo grafiko metodu. Tam tikslui paruošiama serija bandinių su žinomomis tiriamosios medžiagos koncentracijomis, užregistruojamas kiekvieno bandinio spektras ir išmatavus bazinės linijos metodu, kiekviename spektre  $I_0$  ir  $I$ , apskaičiuojamas optinis tankis. Iš gautų duomenų brėžiamas gradavimo grafikas. Užregistravus tiriamojo bandinio infraraudonąjį spektrą, išmatavus  $I_0$  ir  $I$  ir apskaičiavus optinį tankį  $A$ , iš gradavimo grafiko sužinomas nustatomosios medžiagos kiekis tiriamajame bandinyje. Dirbant šiuo metodu, gaunamos mažiausios paklaidos, kai optinio tankio vertės yra  $0.2 < A < 1.2$  intervale.

Jei kiekybinei analizei atlikti dominanti absorbcijos juosta yra šalia kitos intensyvios absorbcijos juostos, kurios priklauso pagrindiniam bandinio komponentui arba vidiniam etalonui, tuomet naudojamas santykinės absorbcijos matavimo metodas. Šiuo atveju imamas dydis  $I_0$ , atitinkantis pagrindinio komponento koncentraciją, nustatomą gradavimo grafiko metodu.



**26 pav.** Bazinės linijos sudarymo pavyzdys (Mickevičius, 1998)

Šviesos sugertis priklauso nuo bangos ilgio ir tirpalo sluoksnio storio.

Šviesos sugertį aprašančius dėsnius aptarsime pasinaudodami bandinio sugerties matavimo eksperimentu. Kai kiuvetė su tiriamuoju tirpalu apšviečiama intensyvumo  $I_0$  monochromatine šviesa (27 pav.), tai tuomet, jei tirpalas sugeria šviesą – pro tirpalą praėjusios šviesos intensyvumas  $I$  bus mažesnis. Krentančios ir praėjusios šviesos intensyvumų santykis vadinamas tirpalo pralaidumu  $T$ :

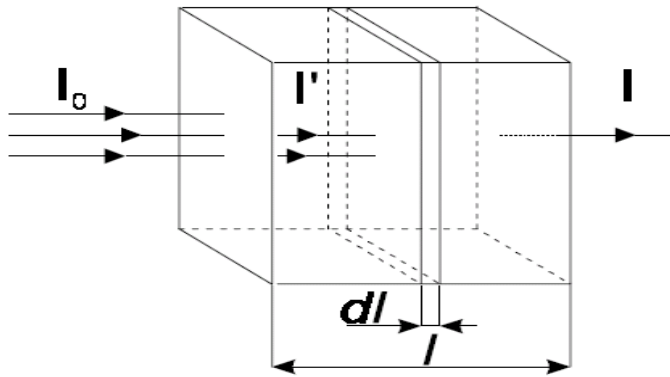
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.0)$$

Tirpalo sugerčiai apibūdinti galima naudoti ir kitą parametą, – sugerties koeficientą  $A$ .

$$A = I_0 - I = I_0 - I/I_0 = I_s/I_0 \quad (2.1)$$

$I_s$  – bandinio sugertos šviesos intensyvumas.

Tirpalo koncentracija bei šviesos nueitas kelias, keičia pro tirpalą praėjusios šviesos intensyvumą. Siekiant rasti priklausomybę tarp šių dydžių būtina išskirti bandinyje ploną sluoksnėlį  $dl$  (27 pav.).



**27 pav.** Schema Bugerio – Lamberto - Bero dėsnio išvedimui (Mickevičius, 1990)

Jei molekulių, sugeriančių šviesą koncentracija lygi  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ), tuomet bandinyje kiekviena molekulė charakterizuojama efektyviu šviesos pagavos skerspjūviu  $S$  ( $\text{cm}^2$ ). Bendra pagavos skerspjūvių suma išskirtame sluoksnyje, skaičiuojama vieno kvadratinio centimetro plotui ir storiui  $dl$  bei lygi  $S \cdot n \cdot dl$ . Šviesos intensyvumo mažėjimą sluoksnyje  $dl$  galime užrašyti:

$$\frac{I}{I_0} = -S \cdot n \cdot dl \quad (2.2)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -S \cdot n \cdot dl \quad (2.3)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = T = e^{-S \cdot n \cdot dl} \quad (2.4)$$

Šviesos sugertį aprašo Bugerio dėsnis:

$$I = I_0 \cdot e^{-kl} \quad (2.5)$$

čia  $I_0$  yra kritusios, o  $I$  - praėjusios šviesos intensyvumas,  $l$  - optinio kelio ilgis. Dydis  $k$  yra vadinamas sugerties koeficientu. Mokslininkas Beras tyrinėdamas šviesos sugertį tirpaluose, pastebėjo, kad monochromatinės šviesos sugerties koeficientas proporcingas tirpalo koncentracijai ( $k \sim n$ ):

$$k = \alpha n \quad (2.6)$$

čia  $n$  – tirpalo koncentracija, t.y. ištirpintos medžiagos molekulių skaičius tūrio vienetė (matuojama  $\text{cm}^{-3}$ ),  $\alpha$  - molekulinis sugerties koeficientas, kuris priklauso nuo bangos ilgio, bet nepriklauso nuo tirpalo koncentracijos. Įrašę (2.6) į (2.5) gauname jungtinį Bugero, Lamberto ir Bero dėsnį.

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha n l} \quad (2.7)$$

čia,  $\alpha$  yra sugerties rodiklis,  $n$  – pigmento molekulių skaičius tūrio vienetė ( $\text{cm}^{-3}$ ). Panaudojus dešimtainį logaritmą, dėsnį galima parašyti kitaip:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon N l} \quad (2.8)$$

čia,  $\varepsilon$  yra ekstinkcijos koeficientas.

Medžiagos tirpalo koncentracija  $N$  išreiškiama  $\text{mol/l} = M$ , optinio kelio ilgis  $l$  – cm, todėl ekstinkcijos koeficiento dimensija yra  $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Išlogaritnavus formulę:

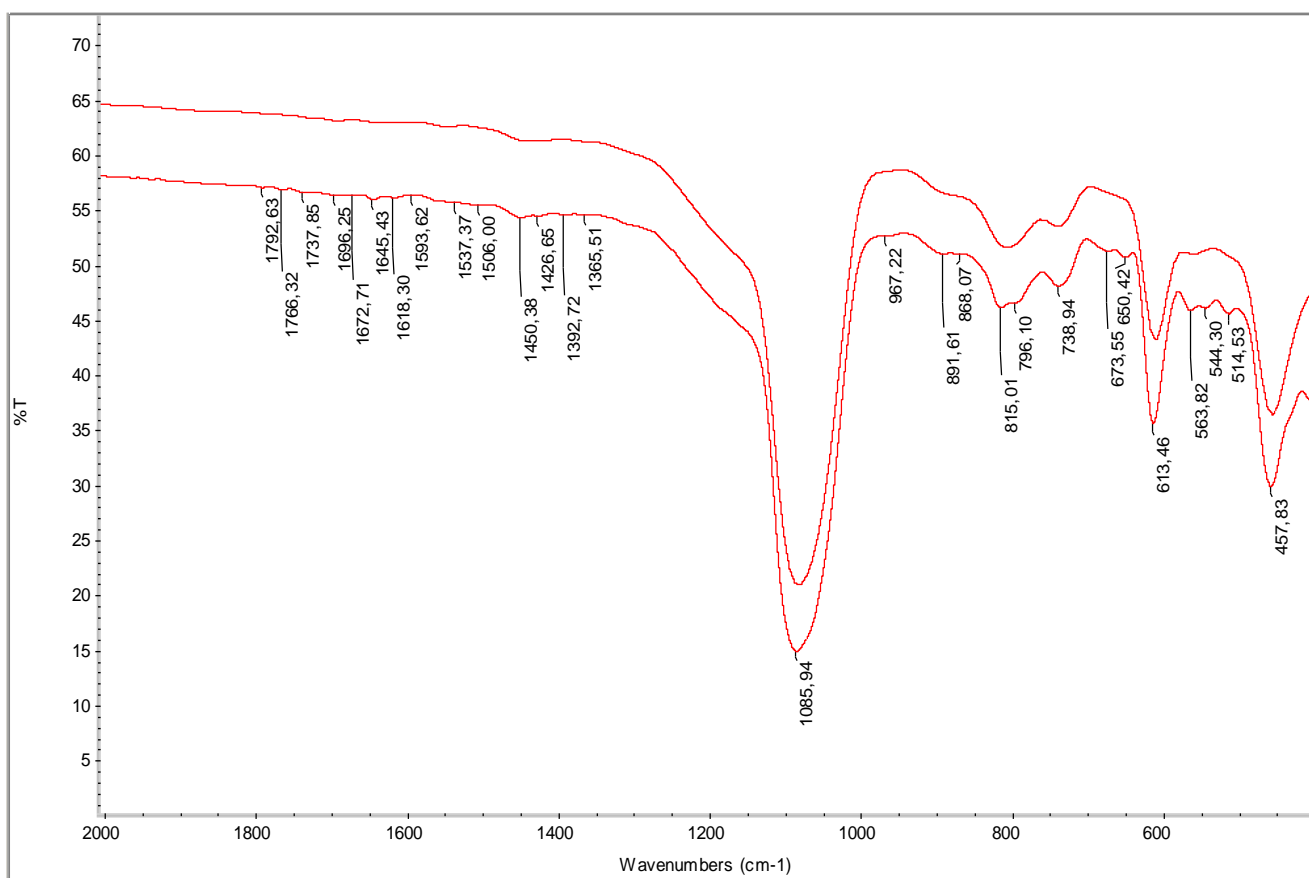
$$\lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot N \cdot l \quad (2.9)$$

Kadangi dydis  $T = \frac{I}{I_0}$  vadinamas bandinio pralaidumu, o  $A = \varepsilon \cdot N \cdot l$  - bandinio optiniu tankiu, todėl

formulė perrašoma sekančiai:

$$\lg(1/T) = \varepsilon \cdot N \cdot l = A \quad (3.0)$$

28 paveiksle pateikta pralaidumo (išreikšto procentais) priklausomybė nuo bangos skaičiaus ( $\text{cm}^{-1}$ ) po molibdeno ir prieš 4 švitinimą.



**28 pav.** Pralaidumo (išreikšto procentais) priklausomybė nuo bangos skaičiaus ( $\text{cm}^{-1}$ ) po molibdeno ir prieš 4 švitinimą.

Iš grafiko matyti, kad apšvitintame bandinyje sustiprėja absorbcija ties :

1085, 94/cm išryškėja  $O_i$  komplekso linijos, o ties linija 967/cm – kompleksas  $VO_3$ . 891.61 – ; 868 - ; 815 - ; 796 - ; 739 - ; 673 - ; 650 - ; 563 - ; 544.3/cm –  $IO_2$  komplekso linijos.

Neapšvitintame Si bandinyje, nustatant anglies koncentraciją, pasinaudojama FT - IR spektrometru. EZ OMNIC programos pagalba gaunamas tiriamo bandinio spektras.

Bazinės linijos atžvilgiu pasirinkus reikiamą piką, gaunamos  $I_0 = 45.21$  bei  $I = 35.743$  reikšmės, pagal kurias, remiantis 2.0 ir 3.0 formulėmis apskaičiuotas pralaidumas  $T = 0.791$  bei optinis tankis  $A = 0.102$ . Atsižvelgus į tai, kad dalis spinduliuotės atspindi tiek nuo  $SiO_2$ , tiek nuo silicio paviršiaus, sugerties koeficientą skaičiuosime pagal formulę 3.1, o koncentraciją pagal 3.2 formulę:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{1-R}{T} \right) \quad (3.1)$$

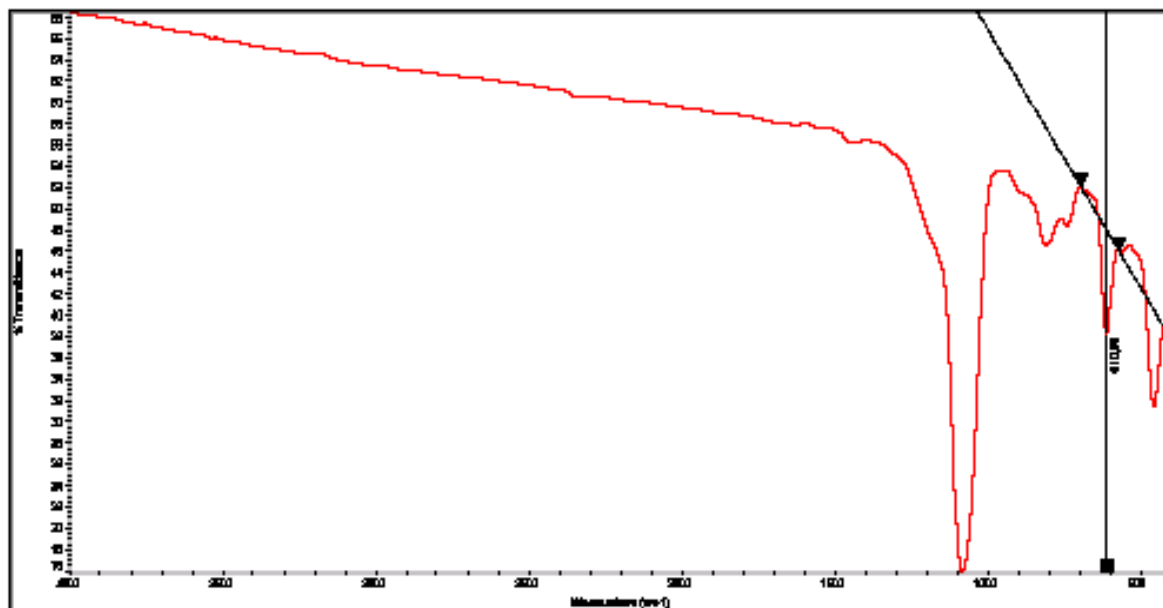
čia,  $R$  yra atspindžio koeficientas. Jo reikšmė  $R = 0.191$

$$N = \sigma \cdot \alpha \quad (3.2)$$

čia,  $\sigma$  yra kalibravimo faktorius (Вавилов, 1990; Khirunenکو, 2001).

Gauta sugerties koeficiento reikšmė  $\alpha = 0.383/cm$ , o anglies koncentracija  $N = 3.144 \cdot 10^{16}/cm^3$ .

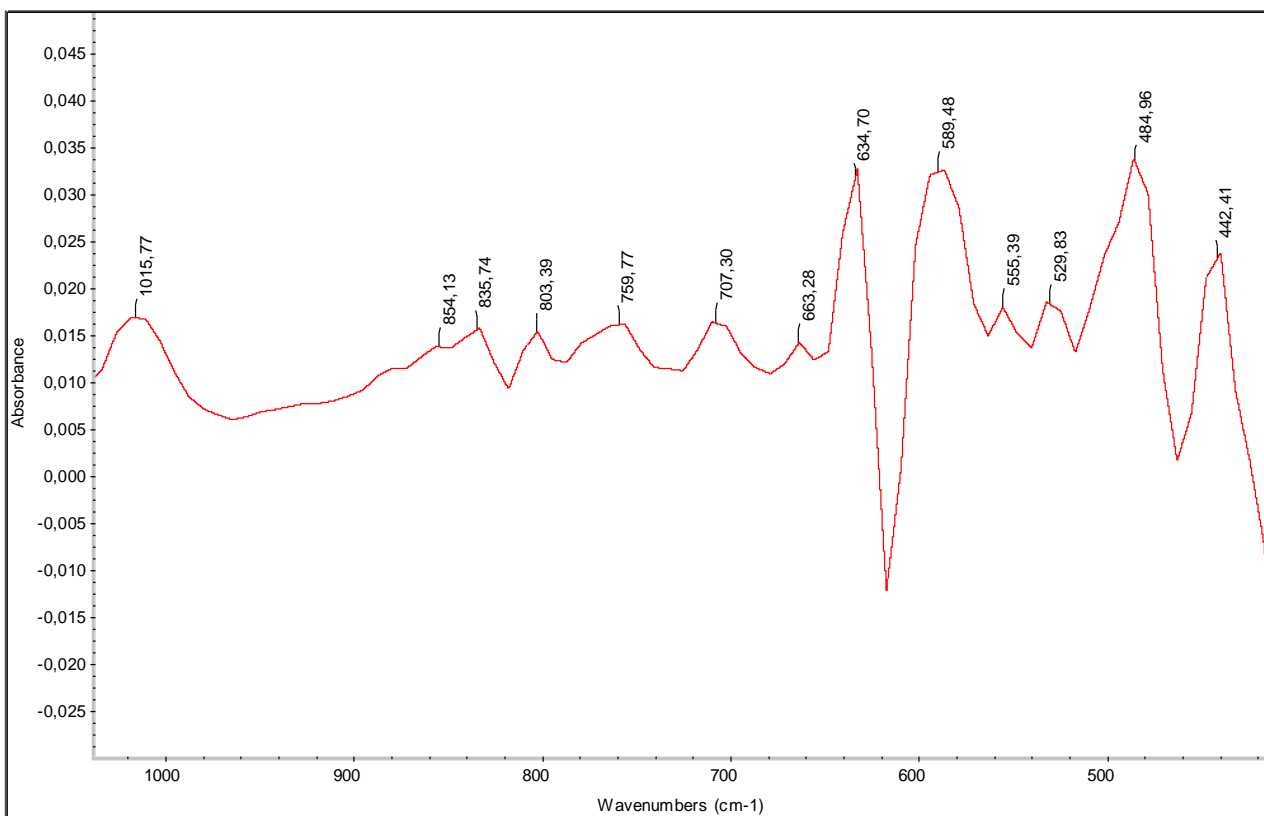
Nustatant anglies koncentraciją apšvitintame Si bandinyje, pasitelkus FT - IR spektrometrą, EZ OMNIC programos pagalba, gaunamas apšvitinto tiriamo bandinio spektras. Iš pralaidumo priklausomybės nuo banginio skaičiaus grafiko (29 pav.) nustatoma Rentgeno spinduliuote paveikto silicio bandinio anglies koncentracija.



**29 pav.** Anglies koncentracijos nustatymas apšvitintame silicio bandinyje

Pasirinkus reikiamą piką, bazinės linijos atžvilgiu, gaunamos  $I_0 = 41.001$  bei  $I = 32.456$  reikšmės, pagal kurias, remiantis 2.0 ir 3.0 formulėmis apskaičiuotas pralaidumas  $T = 0.792$  bei optinis tankis  $A = 0.101$ . Pagal formules 3.1 ir 3.2 gauta sugerties koeficiento reikšmė  $\alpha = 0.363/cm$  ir anglies koncentracija apšvitintame bandinyje  $N = 2.973 \cdot 10^{16}/cm^3$ .

Anglies optinio tankio skirtumas, gautas prieš ir po švitinimo, pateiktas 30 paveiksle.

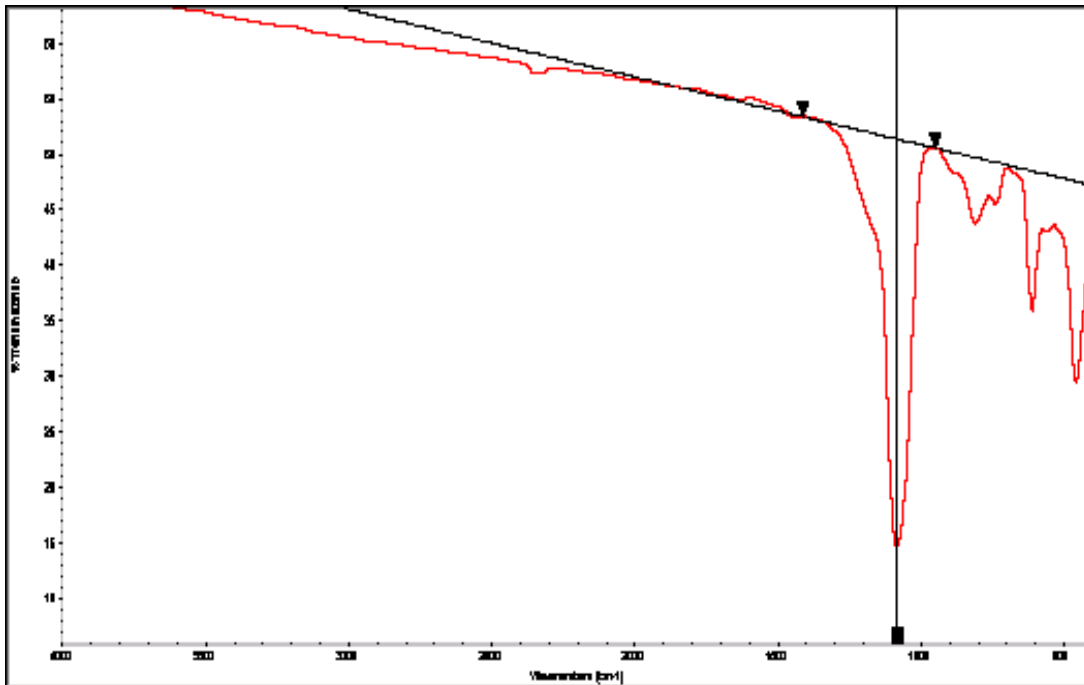


**30 pav.** Optinio tankio skirtumas gautas prieš ir po švitinimo.

1015.77/cm linija priskiriama kompleksui  $IC_iO_i$ . Išryškėjusi 555.39/cm linija – kompleksui  $C_iO_i$ . 835.74/cm linija susiformuoja dėl deguonies izotopų ( $^{16}O$ ,  $^{18}O$ ) virpesių  $VO$  centre. Šiai linijai priskiriamas kompleksas  $V_2O$ . 854.13, 707.30, 364.70, 589.48/cm priskiriamos kompleksui  $C_iC_s$ .

Nustatant deguonies koncentraciją neapšvitintame Si bandinyje pasinaudojus FT- IR spektrometru bei EZ OMNIC programos pagalba, gaunamas tiriamo bandinio spektras. Iš optinio tankio priklausomybės nuo banginio skaičiaus grafiko (31 pav.) randama Rentgeno spinduliuote nepaveikto Si bandinio deguonies koncentracija.

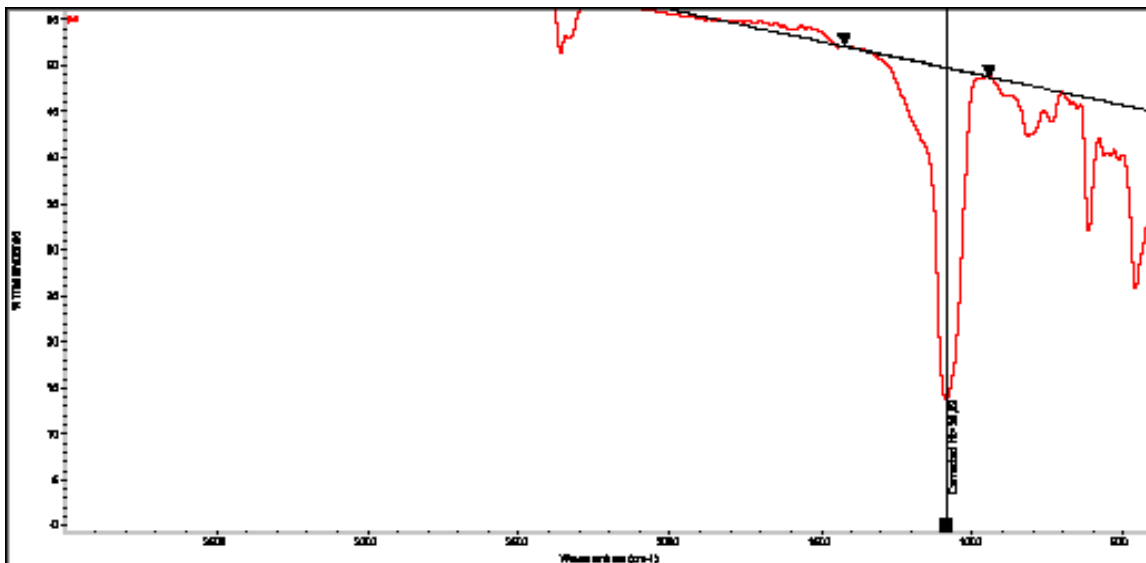




**31 pav.** Deguonies koncentracijos nustatymas neapšvitintame silicio bandinyje

Bazinės linijos atžvilgiu pasirinkus reikiamą piką, gaunamos  $I_0 = 53.51$  bei  $I = 14.83$  reikšmės, pagal kurias, remiantis 2.0 ir 3.0 formulėmis apskaičiuotas pralaidumas  $T = 0.277$  bei optinis tankis  $A = 0.557$ . Pagal formules 3.1 ir 3.2 gauta sugerties koeficiento reikšmė  $\alpha = 17.854/cm$  ir deguonies koncentracija neapšvitintame bandinyje  $N = 5.606 \cdot 10^{18}/cm^3$ .

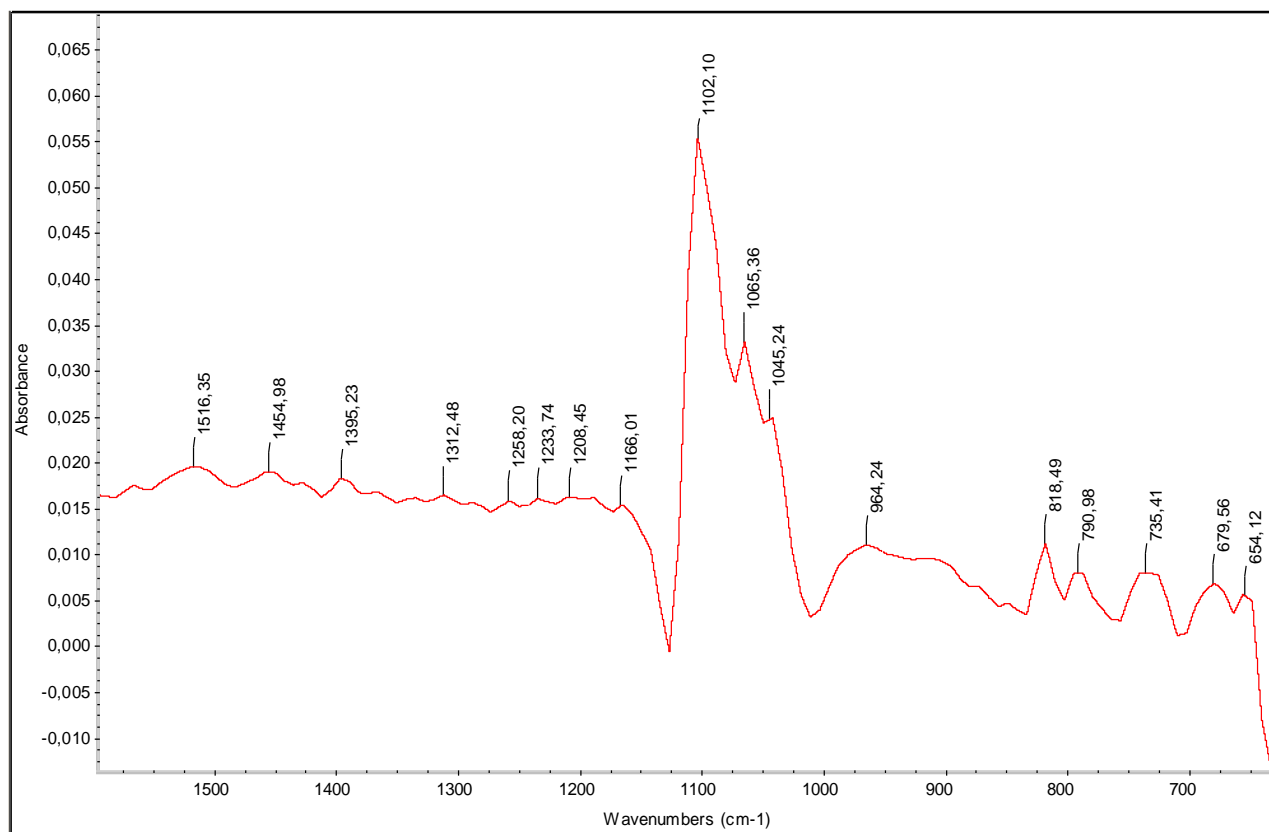
Deguonies koncentracija apšvitintame Si bandinyje pateikta (32 pav.).



**32 pav.** Deguonies koncentracija apšvitintame silicio bandinyje

Iš spektro gaunamos  $I_0 = 49.97$  bei  $I = 13.681$ . Pralaidumas  $T = 0.274$ , optinis tankis  $A = 0.563$ . Sugerties koeficiento reikšmė  $\alpha = 18.058/\text{cm}$  ir deguonies koncentracija apšvitintame bandinyje  $N = 5.67 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ .

Deguonies optinio tankio skirtumas prieš ir po švitinimo pateiktas 33 paveiksle. 1102.10, 1085.38, 1045.24/cm linijos atskleidžia neįprastai mažus deguonies izotopų poslinkius.

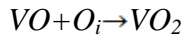


**33 pav.** Optinio tankio skirtumas gautas prieš ir po švitinimo

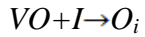
Kompleksui  $VO_3$  priskiriama linija 964.24/cm, o  $V_2O$  kompleksui priskiriama linija 818.49/cm.

Paveikslėlyje yra vaizduojamas optinis tankių skirtumas  $\Delta A(\bar{\nu}) = A_2(\bar{\nu}) - A_1(\bar{\nu})$ , kur  $A_2(\bar{\nu})$  yra optinis tankis po apšvitinimo Rentgeno spinduliais, o  $A_1(\bar{\nu})$  - optinis tankis prieš apšvitinimą. Jeigu ties kuriuo nors bangos skaičiumi  $\bar{\nu}$  optinis tankis padidėja, tai reiškia, kad defektų arba kompleksų susijusių su šiuo bangos skaičiumi koncentracija padidėja. Iš 28 paveikslo matyti, kad apšvitintame bandinyje sustiprėja absorbcija ties 967/cm ir 891/cm ir 928/cm šios trys linijos tikėtina yra susijusios

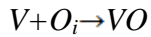
su kompleksu  $VO_2$ . Kadangi iš 30 paveikslo matyti, kad optinis tankis ties 825/cm sumažėja, tai reiškia kad sumažėja  $VO$  koncentracija. Todėl manome, jog galima tokia defektų reakcija:



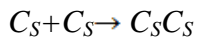
Kitą vertus optinio tankio sumažėjimą ties 825/cm 30 paveiksle, galima susieti ir su tokia reakcija:



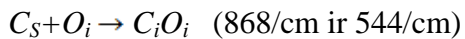
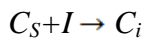
Vykstant tokiai reakcijai, tarpmazginio deguonies koncentracija turėtų didėti. Pats kompleksas  $VO$  atsiranda vykstant reakcijai:



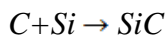
Tokių kompleksų atsiradimas Si prisotintame deguonies yra labai tikėtinas, kadangi Rentgeno spinduliais paviršiuje sukurtos vakansijos, kaip žinoma yra judrios kambario temperatūroje. Taip pat paveiksle 30 galima matyti, kad padidėja intensyvumas ties 739/cm ir 515/cm. Šie bangos skaičiai siejami su kompleksu  $C_S C_S$ . Formuojantis tokiam kompleksui,  $C_S$  koncentracija turėtų mažėti, nes vyksta reakcija:



Taip pat  $C_S$  koncentracija mažėja vykstant reakcijai:



Užfiksuotas absorbcijos padidėjimas ties 1258/cm ir 790/cm. Šias smailes galima priskirti SiC kompleksui, kuris formuojasi vykstant reakcijai:



Absorbcijos padidėjimas ties 1065/cm (33 pav.) susijęs su  $SiOC$  kompleksu. Visas paminėtas reakcijas mažina  $C_S$  koncentracija, todėl nustatytas neigiamas koncentracijos pokytis. Visi, reakcijų metu gauti kompleksai yra stabilūs kambario temperatūroje.

## IŠVADOS

### 1. Analizuojant literatūrą:

- Norint atlikti išsamesnę  $VO$ ,  $VO_2$ ,  $VO_3$ ,  $V_2O$ ,  $C_sI$ ,  $C_sC_s$ ,  $C_iO_i$  kompleksų susijusių su deguonimi ir vakansijomis analizę, reikėtų eksperimentus atlikinėti žemesnėje temperatūroje, todėl kad kambario temperatūroje tiriamajame intervale labai stipriai reiškiasi fononų absorbcija.

### 2. Pastebėjimai analizuojant spektrus:

- Atliekant eksperimentus, reikėtų pašalinti  $SiO_2$ . Norint atlikti išsamesnę  $VO$ ,  $VO_2$ ,  $VO_3$ ,  $V_2O$  kompleksų susijusių su deguonimi ir vakansijomis analizę, reikėtų eksperimentus atlikinėti žemesnėje temperatūroje.
- Reikėtų bandinį izoliuoti nuo atmosferos. Tokiu būdu neleidžiant skverbtis deguoniui.

3. Nustatytos tarpmazginio deguonies ir mazginės anglies koncentracijos prieš švitinimą:  $O_i = 5,606 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ;  $C_s = 3,144 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bei po švitinimo:  $O_i = 5,67 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ;  $C_s = 2,973 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Taip pat apskaičiuotas koncentracijų pokytis mazginės anglies ir tarpmazginio deguonies:  $\Delta N = -1,712 \cdot 10^{15} (C_s)$ ,  $\Delta N = 6,384 \cdot 10^{16} (O_i)$ .

Deguonies koncentracija po švitinimo padidėja, anglies sumažėja, šie pokyčiai siejami su defektų reakcijomis.

## LITERATŪRA

1. Adey J., Goss J. P., Jones R., Briddon P. R. (2003). Interstitial boron defects in Si. *Physica B: Condensed Matter* 340-342, 505
2. Adey J., Jones R., Briddon P. R. (2003). Formation of  $B_iO_i$ ,  $B_iC_s$ , and  $B_iB_sH_i$  defects in e-irradiated or ion-implanted silicon containing boron, *Applied Physics Letters*. 83, 665
3. Ammerlaan A. J., Bergholz W., Clerjaud B., Schulz M. (1989). Impurities and defects in group IV elements and III-V compounds. Volume 22, Berlin. [http://books.google.lt/books?id=04RxITSbmoC&printsec=frontcover&dq=phosphorus+compilation+of+defects+in+silicon&source=bl&ots=ZSNkpbUgfg&sig=iPaw6IG-ldBmXPZyevW7LWksveo&hl=lt&ei=QcDMS6KtK5KTOKjo2ZQG&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=5&ved=0CB4Q6AEwBDgK#v=onepage&q&f=false](http://books.google.lt/books?id=04RxITSbmoC&printsec=frontcover&dq=phosphorus+compilation+of+defects+in+silicon&source=bl&ots=ZSNkpbUgfg&sig=iPaw6IG-ldBmXPZyevW7LWksveo&hl=lt&ei=QcDMS6KtK5KTOKjo2ZQG&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=5&ved=0CB4Q6AEwBDgK#v=onepage&q&f=false) [Prieiga per internetą, žiūrėta 2010-04-02].
4. Backlund D. J., Estreicher S. K. (2007). Theoretical study of the  $C_iO_i$  and  $I_{Si}C_iO_i$  defects in Si. *Physica B*, 401–402; 163–166.
5. Buika G., Getautis V., Martynaitis V., Rutkauskas K. (2001). *Organinių junginių chemija*. Vilnius: Žiburys. p.66. <http://www.chemija.ctf.ktu.lt/organikai/spektr/Spektroskopija.pdf> [Prieiga per internetą, žiūrėta 2010-02-02].
6. Chen Gui-feng, Li Yang-xian, Liu Li-li, Niu Ping-juan, Niu Sheng-li, Chen Dong - feng. (2006). Annealing behaviors of vacancy in varied neutron irradiated Czochralski silicon. *Trans. Nonferrous Met. SOC.China* 16, p.113-115.
7. Claeys C., Simoen E. (2002). *Radiation Effects in Advanced Semiconductor Materials and Devices*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
8. Davies G., Hayama S., Murin L. (2006). Radiation damage in high - energy proton - irradiated silicon. *Rev. B* .73
9. Derrick M. R., Stulik D., Landry J. M. (1999). *Infrared spectroscopy in conservation science*, John Willey & Sons.
10. Downard K. (2004). *Mass spectrometry: a foundation course*, Royal Society of Chemistry, John Willey & Sons, p.210.
11. Ferraro J.R., Krishnan K. (1989). *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press, Inc., p. 296-328.

12. Fewster P. F. (2000). X - Ray scattering from semiconduction. London.
13. FT - IR Measurement of Interstitial Oxygen and Substitutional Carbon in Silicon Wafers. Ross Boyle, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA.
14. Flewitt P. E. J. (1994). Physical Methods for Matrerials Characterization, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. p. 517
15. Huhtinen M. (2002). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 491, 194–215.
16. Yang S., Li Y., Ma Q., Heyan Liu H., Hao Q., Li Y., Niu S., Li H. (2005). Infrared absorption spectrum studies of the VO defect in fast-neutron-irradiated Czochralski silicon. Journal of Crystal Growth 280, 60–65.
17. Karenauskaitė V. ir kt. (2002). Biomedicinos fizika kolegijų studentams. Vilnius.
18. Karpus V. (2002). Kietųjų kūnų fizika kristalinis būvis. Vilnius: Žiburys.
19. Khirunenکو L. I, Pomozov Yu, Tripachko N. (2005). Interstitial Carbon Related Defects in Low-Temperature Irradiated Si: FTIR and DLTS Studies. Diffusion and Defect Data Part B. p 108-109, p. 261-266.
20. Khirunenکو L. I, Murin L. I., Lindstr J. L., Sosnin M. G., Pomozov Yu.V. (2001). Self-interstitial-oxygen related defects in low-temperature irradiated Si. Physica B 308–310; 458–461.
21. Kristalinės gardelės teorija. [www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf](http://www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf). [Prieiga per internetą, žiūrėta 2009-12-18].
22. Kohli R., Mittal. K. L. (2007). Developments in Surface Contamination and Cleaning, John Willey & Sons. USA [http://books.google.com/books?id=ws9pRIUmjIwC&pg=PA601&dq=X-ray+Photoelectron+Spectroscopy+\(XPS\)&lr=&hl=ru&cd=17#v=onepage&q=X-ray%20Photoelectron%20Spectroscopy%20\(XPS\)&f=false](http://books.google.com/books?id=ws9pRIUmjIwC&pg=PA601&dq=X-ray+Photoelectron+Spectroscopy+(XPS)&lr=&hl=ru&cd=17#v=onepage&q=X-ray%20Photoelectron%20Spectroscopy%20(XPS)&f=false) [Prieiga per internetą, žiūrėta 2010-01-12].
23. Lavrov E. V., Nielsen B. B., Byberg J., Lindström J. L. (1999). Infrared absorption study of a new dicarbon center in silicon. Physica B 273-274, 256-259.
24. Lindström J. L., Murin L. I., Svensson B. G., Markevich V. P., Hallberg T., (2003) The VO<sub>2</sub>\* defect in silicon. *Physica B* 340-342, 509–513.
25. Lindström J. L., Hallberg T., Hermansson J., Murin L. I., Komarov B. A., Markevich V. P., Kleverman M., Svensson B.G. (2001). Interaction between self - interstitials and the oxygen dimer in silicon. Physica B 308–310, p. 284–289.

26. Litovchenko P. G., Groza A. A., Varnina V. I., Starchik M. I., Khivrich V. I., Shmatko G. G., Polivzev L.A., Pinkovska M. B., Bisello D., Candelori A., Litovchenko A. P., Wyss J., Wahl W. (2003). Radiation defects in neutron irradiated silicon with high oxygen concentration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 514; p. 44–46.
27. Londos C. A., Potsidi M. S., Stakakis E. (2003). Carbon - related complexes in neutron-irradiated silicon. *Physica B*. 340–342.
28. Londos C.A., Andrianakis A., Aliprantis D., Ohyama H., Emtsev V.V., Oganessian G.A. (2007). IR studies of oxygen – vacancy defects in electron-irradiated Ge-doped Si. *Physica B* 401 – 402, 487 – 490.
29. Ma Q., Li Y., Yang S., Liu H., Hao Q. (2005). Infrared studies of the oxygen precipitation in fast neutron irradiated CZ – Si. *Materials Science and Engineering B* 122, 218–221.
30. Marcinkevičius A. J., Višniakov J. (2007). Investigation of Silicon Defects Parameters in Electron Irradiated Diodes // *Electronics and Electrical Engineering*. Kaunas: Technology. Nr.4 (76). p. 13–16.
31. Markvart T., Parton D. P., Peters J. W., Willoughby A. F. (1994). DLTS of Recombination Centres in Semiconductors, *Materials Science Forum*, p. 143–147.
32. Mekys A. (2008). Medžiagų, taikomų jonizuojančiosios spinduliuotės detektorių gamyboje, defektai ir jų reakcijos. Daktaro disertacija. VU.
33. Mickevičius D. (1998). Cheminės analizės metodai (1 dalis). Vilnius: Žiburys.
34. Moll M. (2002). Development of Radiation Hard Sensors for Very High Luminosity Colliders. 11th International Workshop on Vertex Detectors, Hawaii, [https://mmoll.web.cern.ch/mmoll/defects/defects\\_Si\\_ref\\_display.asp?ref=Davies06](https://mmoll.web.cern.ch/mmoll/defects/defects_Si_ref_display.asp?ref=Davies06) [Prieiga per internetą, žiūrėta 2010-02-17].
35. Potsidi M. S., Londos C. A. (2006). The  $C_iC_s$  (SiI) defect in silicon: An infrared spectroscopy study. *J.App. Phys.* 100, 033-523. p.1-4.
36. Sadzevičius J., Daunoras J. (2000). Furjė spektrometrų matymo laukas // *Elektronika ir elektrotechnika*. Kaunas: Technologija. Nr.5 (28). p.50-53
37. Song L. W., Zhan X. D., Benson B. W., and Watkins G. D. (1990). Bistable interstitial - carbon – substitutional - carbon pair in silicon. *Phys. Rev. B* 42.
38. Stuart B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Willey & Sons, p. 224.

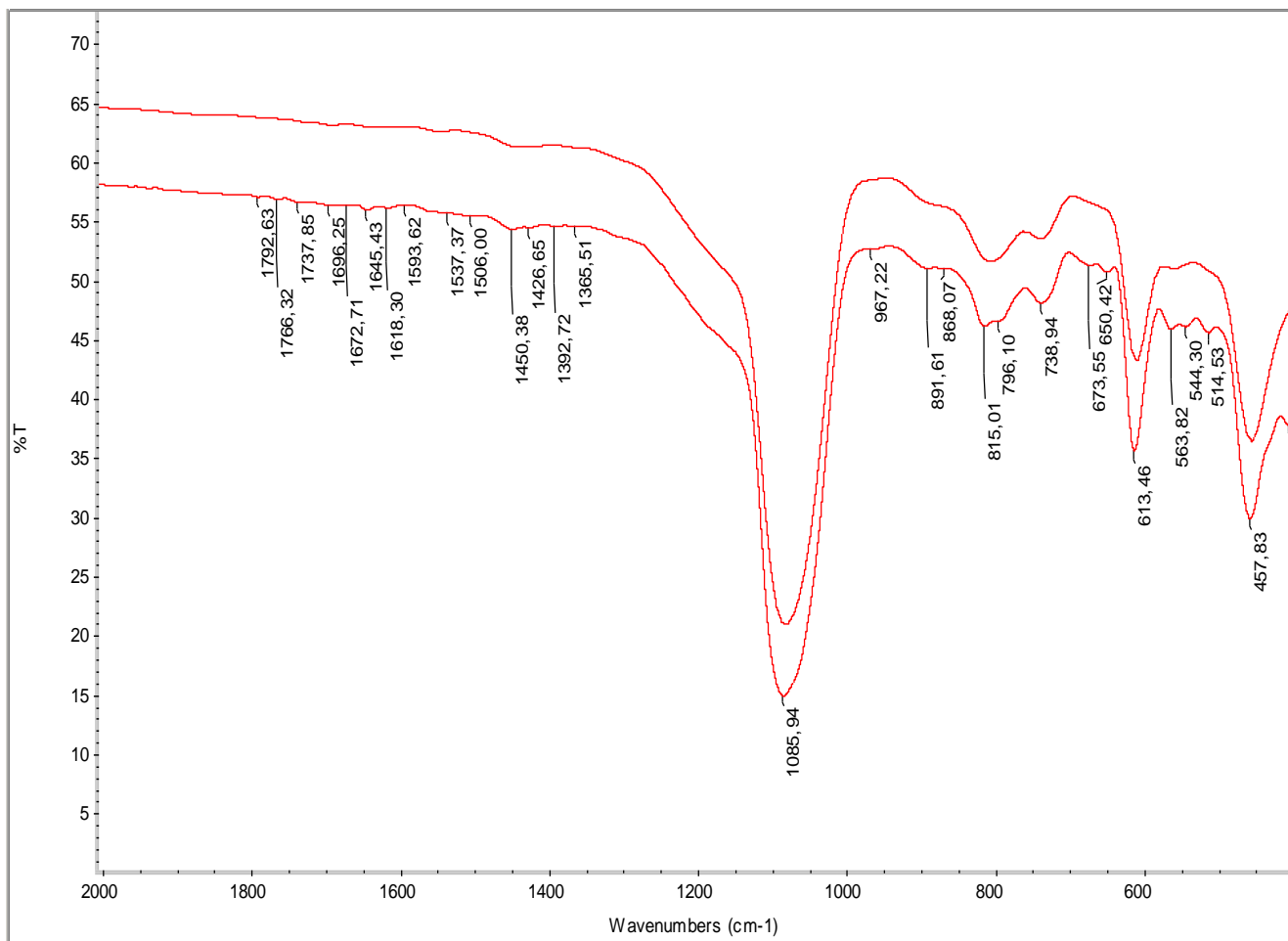
39. Stuknys V. (2009). Rentgeno spinduliuotės generuoti taškiniai defektai ir jų reakcijos. Magistro darbas. Šiaulių universitetas.
40. Širvaitis A. (1978). Rentgeno struktūrinė analizė ir branduolio fizika. Vilnius: Žiburys.
41. Tamulevičius S., Laukaitis G., Prosičevs I. (2005). Fizikiniai medžiagų tyrimo metodai. Kaunas
42. Watkins G. D. (2000). Intrinsic defects in silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing* 3 Phys. Rev. Lett. 42. p.227-235.
43. Watkins G. D., Brower K. L. (1976). EPR Observation of the Isolated Interstitial Carbon Atom in Silicon. Phys. Rev. Lett. 36 p.129-133.
44. Watkins G. D. (1999). Vacancies and Interstitials and Their Interactions with Other Defects in Silicon, in *Proceedings of the Third International Symposium on Defects in Silicon (Electrochemical Society Proceedings Vol. 99-1)*, (T. Abe, W. M. Bullis, S. Kobayashi, W. Lin, and P. Wagner, eds., Pennington, New Jersey), p. 38–52.
45. Witting T. (2008). Defect and impurity distributions in traditionally cast multicrystalline and cast monocrystalline silicon for solar substrates. Raleigh, North Carolina.
46. Wixom R. R., Wright A. F. (2006). Formation energies, binding energies, structure and electronic transitions of Si divacancies studied by density functional calculations. *Phys. Rev. B* 74.
47. Woodruff D. P., Delchar T. A. (1994). Modern techniques of surface science. John Willey & Sons. USA. [http://books.google.com/books?id=pClGffutuBYC&pg=PA127&dq=X-ray+Photoelectron+Spectroscopy+\(XPS\)&lr=&hl=ru&cd=29#v=onepage&q=X-ray%20Photoelectron%20Spectroscopy%20\(XPS\)&f=false](http://books.google.com/books?id=pClGffutuBYC&pg=PA127&dq=X-ray+Photoelectron+Spectroscopy+(XPS)&lr=&hl=ru&cd=29#v=onepage&q=X-ray%20Photoelectron%20Spectroscopy%20(XPS)&f=false). [Prieiga per internetą, žiūrėta 2009-12-14].
48. Белл Р. Дж. (1975). Введение в фурье - спектроскопию. Москва: Мир.
49. Вавилов В. С., Кив А.Е., Ниязова О. Р. (1990). Дефекты в кремнии и на его поверхности Москва: Наука.
50. Вудраф Д., Делчар Т. (1989). Современные методы исследования поверхности, Москва: Мир.
51. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. (2002). Рентгенографический и электронно-оптический анализ, Москва: Наука.
52. Гриценко М. И., Кобзар О. О., Помозов Ю. В., Соснин М. Г., Хируненко Л. И. (2010). Эффективность взаимодействия межзельного углерода с кислородом, оловом и углеродом замещения в облученном кремнии. Український фізичний журнал. Т. 55, №2



53. Кашкаров П. К. (1999). Образование точечных дефектов в полупроводниковых кристаллах. Физика, № 1. Москва: Наука.
54. Келли Э. А., Гровс Г. К. (1974). Кристаллография и дефекты в кристаллах. Москва: Наука.
55. Корбетт Дж., Бургуэн Ж.. (1979). Точечные дефекты в полупроводниках / Под ред. Б. И. Болтакса, Машовец, А. Н. Орлова. Москва.: Мир.
56. Курмаев Э. З., Черкашенко В. М. (1988). Финкельштейн Л. Д, Рентгеновские спектры твердых тел. Москва: Наука.
57. Мукашев Б. Н., Абдуллин Х. А., Горелкинский Ю. В. (2002). Метастабильные и бистабильные дефекты в кремнии Успехи физических наук. Том 170, No. 2. [http://ufn.ru/ufn00/ufn00\\_2/Russian/r002b.pdf](http://ufn.ru/ufn00/ufn00_2/Russian/r002b.pdf) [Prieiga per internetą, žiūrėta 2009-11-14].
58. Мурин Л. И., Маркевич В. П., Медведева И. Ф., Dobaczewski L. (2006). Бистабильность и электрическая активность комплекса вакансия-два атома кислорода в кремнии. Успехи физических наук. Том 40, выпуск 11, с.1316-1320.
59. Схема основных узлов рентгеновской трубки. <http://yur-gulov.narod.ru/doc/dok.htm> [Prieiga per internetą, žiūrėta 2010-03-18].
60. Шаскобльская М. П. (1984). Кристаллография. Москва: Наука.

# **PRIEDAI**

# PO MOLIBDENO IR PRIEŠ ŠVITINIMĄ



## DEGUONIS PRIEŠ ŠVITINIMĄ

$R := 0.19$  atspindžio koeficientas

$x := 0.06$  bandinio storis cm

$I_0 := 53.5$  krintantis intensyvumas

$I := 14.8$  praleistas intensyvumas

$T := \frac{I}{I_0}$  pralaidumas

$T = 0.277$

## SUGERTIES KOEFICIENTO SKAIČIAVIMAS

$\alpha := \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{1-R}{T}\right)$  koeficiento dimensija  $\text{cm}^{-1}$

$\alpha = 17.854$

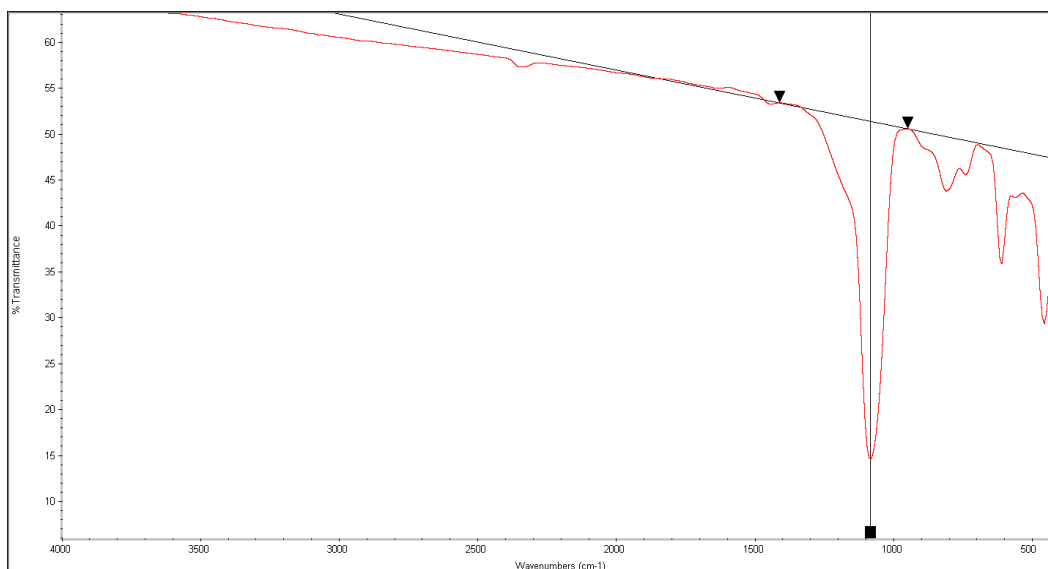
$\alpha_1 := 9.85$  patikslinta

## DEGUONIES KONCENTRACIJA

$\sigma := 3.14 \cdot 10^{17}$  kalibravimo faktorius, jo koeficiento dimensija  $\text{cm}^{-2}$

$N_0 := \sigma \cdot \alpha$

$N_0 = 5.606 \times 10^{18}$  koncentracijos dimensija  $\text{cm}^{-3}$



## DEGUONIS PO ŠVITINIMO

$I_{0p} := 49.9$                       intensyvumas krintantis

$I_p := 13.68$                       intensyvumas praleistas

$T_p := \frac{I_p}{I_{0p}}$                       pralaidumas

$T_p = 0.274$

## SUGERTIES KOEFICIENTO SKAIČIAVIMAS

$\alpha_p := \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{1-R}{T_p}\right)$                       koeficiento dimensija  $\text{cm}^{-1}$

$\alpha_p = 18.058$

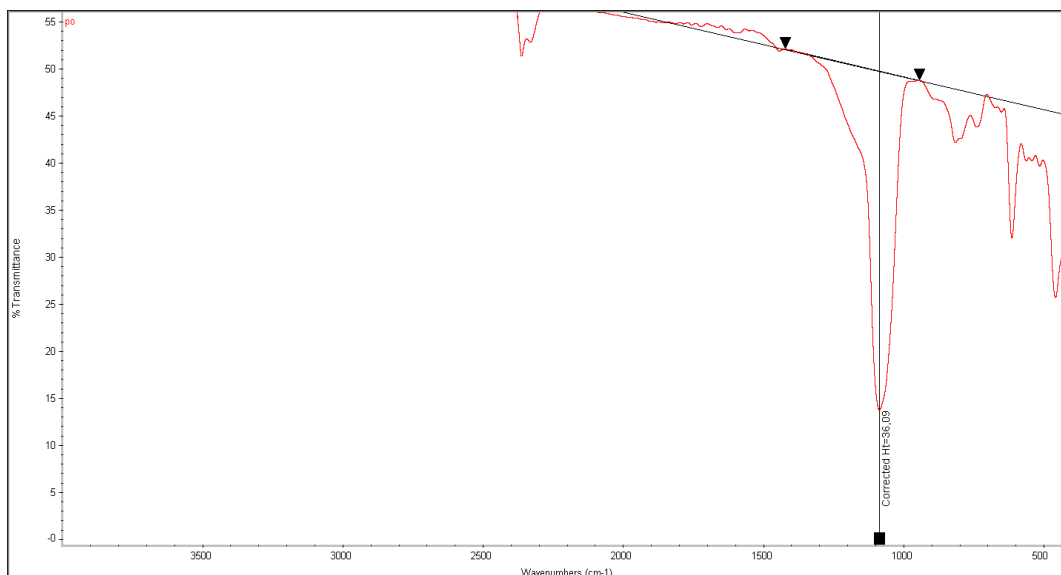
$\alpha_{p1} := 9.966$

## DEGUONIES KONCENTRACIJA

$\sigma := 3.14 \cdot 10^{17}$                       kalibravimo faktorius, koeficiento dimensija  $\text{cm}^{-2}$

$N_{0p} := \sigma \cdot \alpha_p$

$N_{0p} = 5.67 \times 10^{18}$                       koncentracijos dimensija  $\text{cm}^{-3}$



$\Delta N := N_{0p} - N_0$  koncentracijų pokytis

$$\Delta N = 6.384 \times 10^{16}$$

$\varepsilon N := \frac{\Delta N \cdot 100}{N_0}$  koncentracijų pokytis procentais

$$\varepsilon N = 1.139$$

### OPTINIS TANKIS

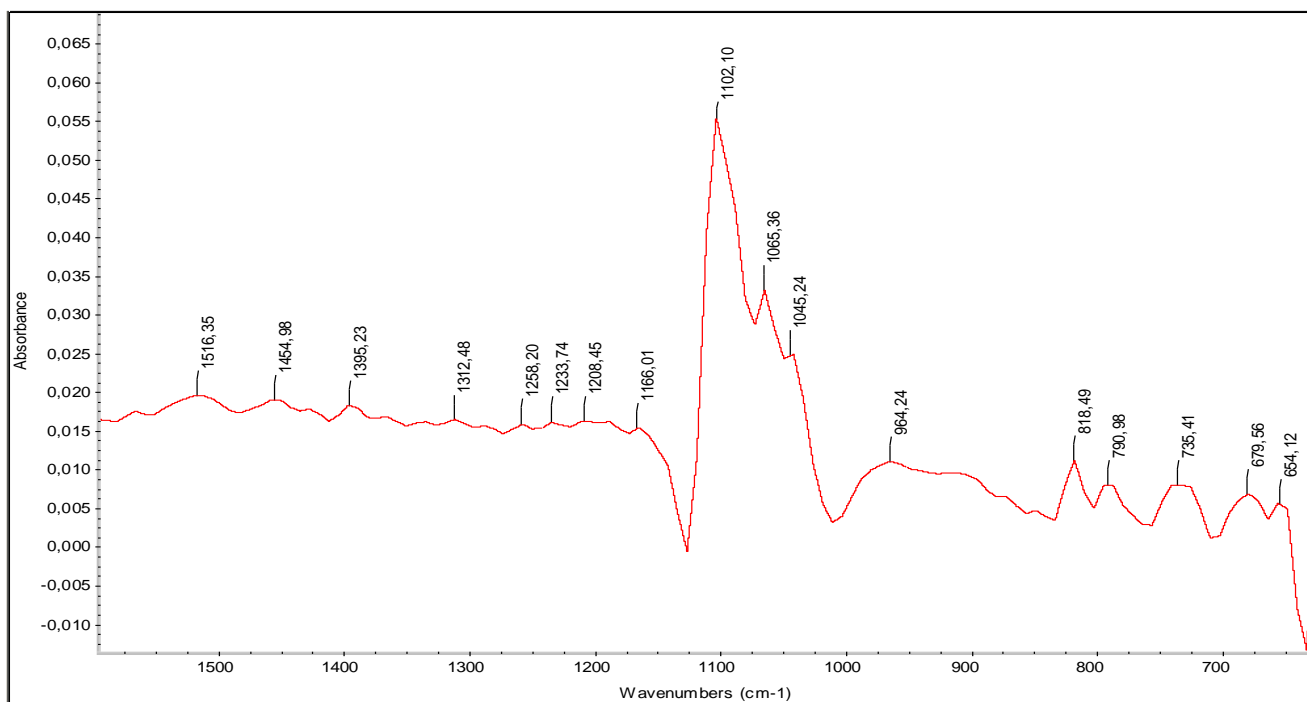
$A := \log\left(\frac{1}{T}\right)$  prieš švitinimą

$$A = 0.557$$

$A_p := \log\left(\frac{1}{T_p}\right)$  po švitinimo

$$A_p = 0.563$$

### DEGUONIES OPTINIO TANKIO SKIRTUMAS GAUTAS PRIEŠ IR PO APŠVITINIMO RENTGENO SPINDULIAIS



## ANGLIS PRIEŠ ŠVITINIMĄ

$R := 0.19$  atspindžio koeficientas

$x := 0.0\epsilon$  bandinio storis cm

$I_0 := 45.2$  intensyvumas krintantis

$I := 35.74$  intensyvumas praleistas

$T := \frac{I}{I_0}$  pralaidumas

$T = 0.791$

## SUGERTIES KOEFICIENTO SKAIČIAVIMAS

$\alpha := \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{1-R}{T}\right)$  koeficiento dimensija  $\text{cm}^{-1}$

$\alpha = 0.383$

## ANGLIES KONCENTRACIJA

$\sigma := 8.2 \cdot 10^{16}$  kalibravimo faktorius koeficiento dimensija  $\text{cm}^{-2}$

$NC := \sigma \cdot \alpha$  koncentracija

$NC = 3.144 \times 10^{16}$  koncentracijos dimensija  $\text{cm}^{-3}$

## PAKLaida 0.02

## ANGLIS PO ŠVITINIMO

$I_{0p} := 41.00$  intensyvumas krintantis

$I_p := 32.45$  intensyvumas praleistas

$T_p := \frac{I_p}{I_{0p}}$  pralaidumas

$T_p = 0.792$

## SUGERTIES KOEFICIENTO SKAIČIAVIMAS

$\alpha_p := \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{1-R}{T_p}\right)$  koeficiento dimensija  $\text{cm}^{-1}$

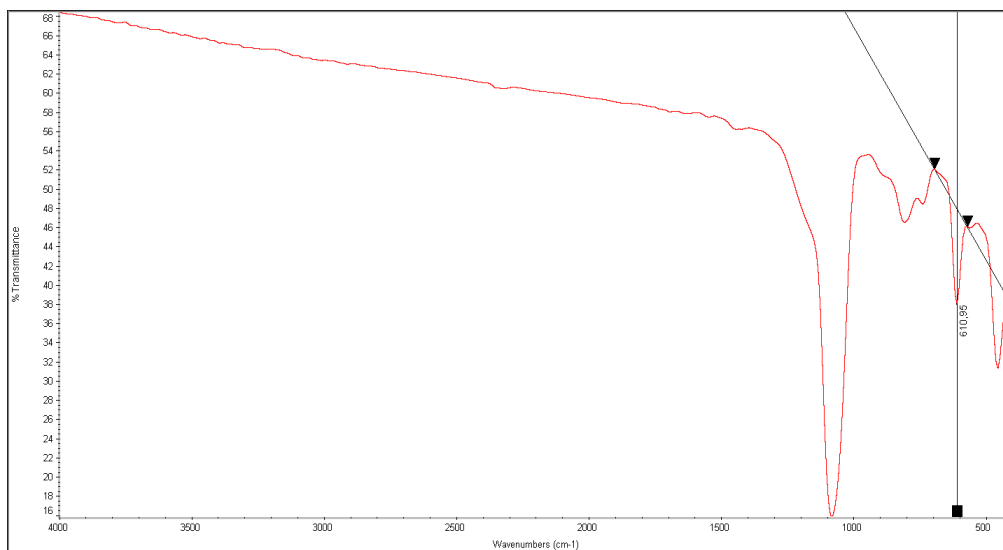
$$\alpha_p = 0.363$$

## ANGLIES KONCENTRACIJA

$$\sigma_{\lambda} := 8.2 \cdot 10^{16} \quad \text{kalibravimo koeficiento dimensija cm}^{-2}$$

$$NC_p := \sigma \cdot \alpha_p$$

$$NC_p = 2.973 \times 10^{16} \quad \text{koncentracijos dimensija cm}^{-3}$$



$$\Delta N := NC_p - NC$$

$$\Delta N = -1.712 \times 10^{15} \quad \text{koncentracijų pokytis}$$

$$\varepsilon N := \frac{\Delta N \cdot 100}{NC_p} \quad \text{pokytis procentais}$$

$$\varepsilon N = -5.758$$

## OPTINIS TANKIS

$$A := \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{prieš švitinimą}$$

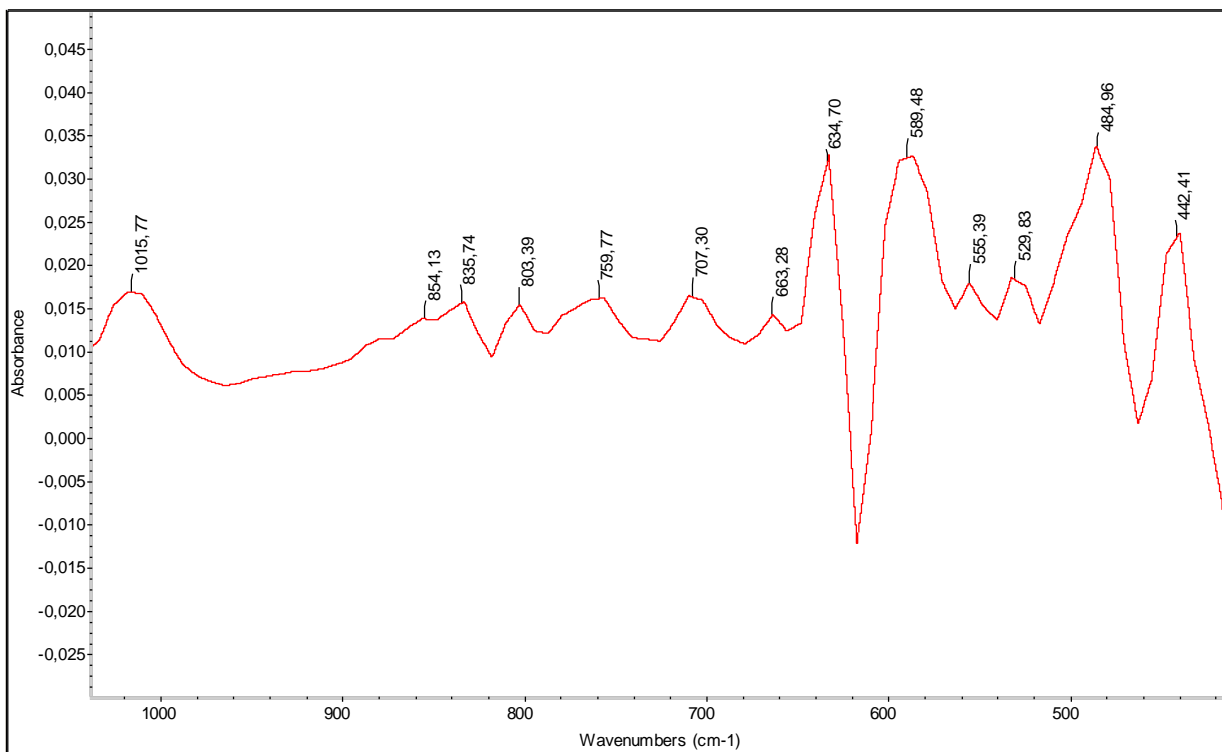


$$A = 0.102$$

$$A_p := \log\left(\frac{1}{T_p}\right) \quad \text{po švitinimo}$$

$$A_p = 0.101$$

## ANGLIES OPTINIO TANKIO SKIRTUMAS GAUTAS PRIEŠ IR PO APŠVITINIMO RENTGENO SPINDULIAIS



## PALYGINIMAS

$$R := 0.16$$

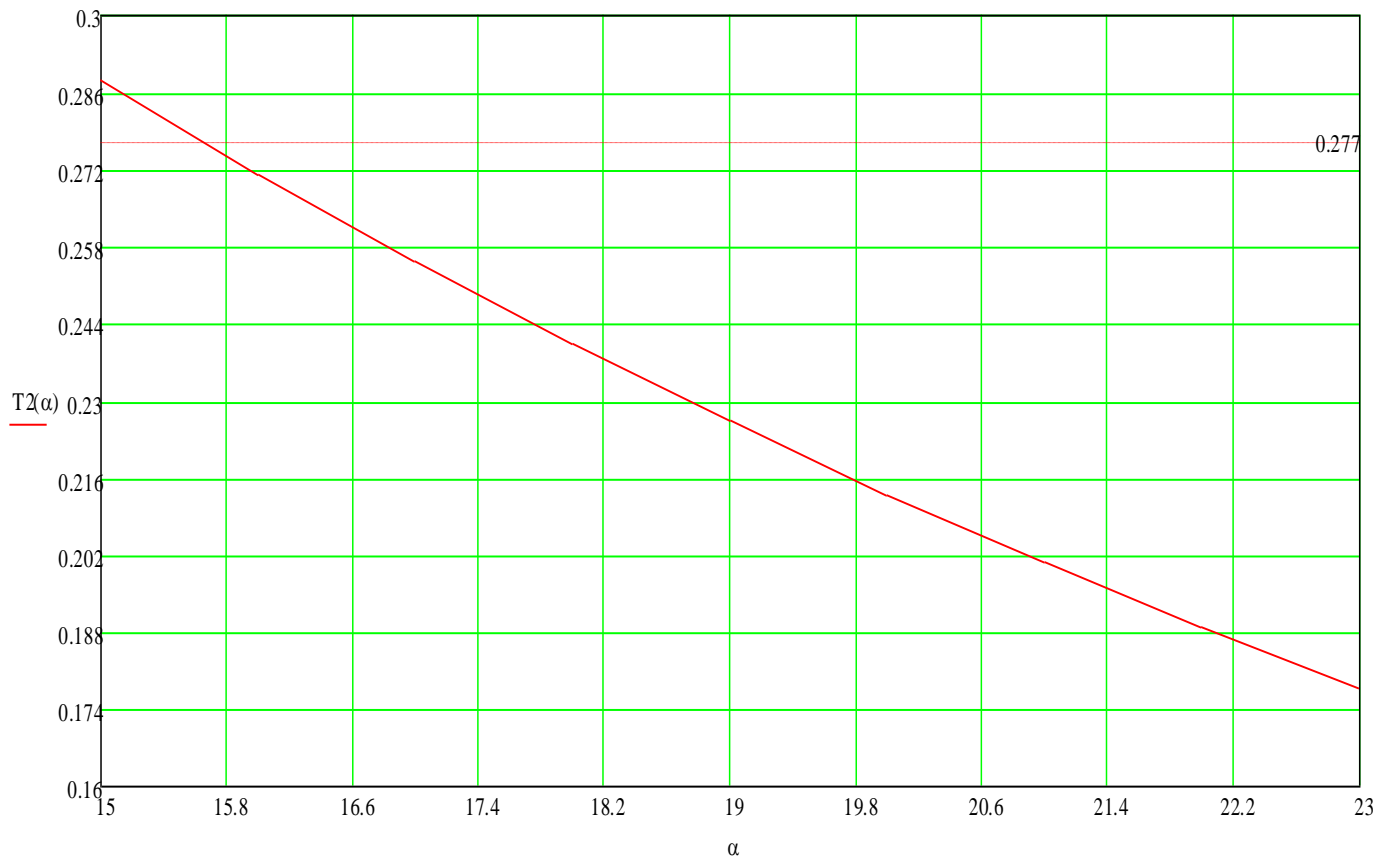
$$R1 := 0.49$$

$$x := 0.06 \text{ cm}$$

$$\alpha := 15..23$$

$$T1(x) := (1 - R1) \cdot \exp(-\alpha \cdot x)$$

$$T2(\alpha) := \frac{(1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot x)}{1 - R^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot 2 \cdot x)}$$



$$T := 50$$

A optinis tankis - bedimensinis dydis

$$A := \log\left(\frac{100}{T}\right)$$

$$A = 0.301$$