

**ŠIAULIŲ UNIVERSITETO**  
**GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETO**  
**FIZIKOS KATEDRA**

**Kęstutis Petravičius**  
**Fizikos magistrantūros studijų programos II kurso studentas**

**PRIEMAIŠŲ SUPERDIFUZIJOS MODELIAVIMAS SILICIO KRISTALE,  
PAVEIKTAME MINKŠTA RENTGENO SPINDULIUOTE**

**MAGISTRO DARBAS**

Darbo vadovas:

Prof. habil. dr. A. J. Janavičius

Šiauliai, 2011

# Turinys

<b>Anotacija .....</b>	<b>3</b>
<b>Annotation.....</b>	<b>3</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Kristalai ir jų klasifikacija .....</b>	<b>6</b>
<b>2. Kristalų defektai.....</b>	<b>9</b>
2.1. Taškiniai kristalų defektai.....	9
2.2. Termofliuktuaciniai kristalų defektai .....	11
2.3. Radiaciniai kristalų defektai .....	13
<b>3. Vakansijų generavimo mechanizmas .....</b>	<b>18</b>
<b>4. Deimanto tipo kristalinė gardelė.....</b>	<b>18</b>
<b>5. Rentgeno (x - ray) spinduliuotė. Jos gavimas ir registracija.....</b>	<b>21</b>
<b>6. Vakansijos ir jų tyrimo metodai .....</b>	<b>25</b>
6.1. Vakansijų ir tarpmazginių atomų susidarymas .....	25
6.2. Vakansijų krūvių būsenos.....	26
6.3. Vakansijų išsisklaidymas.....	28
6.4. Vakansijų sąveika su kitais defektais.....	29
<b>7. Priemaišų superdifuzija, dalyvaujant vakansijoms .....</b>	<b>32</b>
7.1. Difuzija įtakojama vakansijų.....	32
7.2. Dinaminė teorija.....	32
7.3. Flyno modelis .....	33
7.4. Kvazicheminė teorija .....	35
7.5. Aktyvuotų atomų vakansijų kompleksai .....	35
7.6. Energijos momento fazinė erdvė .....	36
<b>8. Superdifuzijos eksperimentiniai matavimai .....</b>	<b>42</b>
<b>9. Boro ir fosforo superdifuzija silicio kristale .....</b>	<b>48</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>53</b>
<b>Naudota literatūra .....</b>	<b>54</b>

## **Anotacija**

Darbą „PRIEMAIŠŲ SUPERDIFUZIJOS MODELIAVIMAS SILICIO KRISTALE, PAVEIKTAME MINKŠTA RENTGENO SPINDULIUOTE“ sudaro įvadas, 9 skyriai, išvados, 14 literatūros šaltinių. Darbe pateikti 25 paveikslėliai. Darbo apimtis 54 puslapiai.

Darbe nagrinėjamas superdifuzijos reiškinys silicyje generuojamas minkštais rentgeno spinduliais, ištirta difuzijos koeficiento priklausomybė nuo gardelės atomų svyravimų dažnių, gardelės parametrų, absorbcijos sužadintame kristale.

## **Annotation**

The work „IMPURITIES SUPERDIFFUSION MODELING IN Si CRYSTAL LATTICE AFFECTED BY SOFT X-RAYS“ consists of an introduction, 9 chapters, conclusions, 14 literary sources. The work of the 25 images. Working volume of 54 pages.

The paper examines the in silicon generated soft X-rays, examined the diffusion coefficient dependence on oscillation frequency of atoms arrays, arrays of parameters, absorption of excited crystal.

## Įvadas

Priemaišų įvedimas į silicį vaidina svarbų vaidmenį formuojant silicio kristale tam tikras vidines struktūras ir gaminant įvairius elektroninius prietaisus bei kompiuterių mikroschemas. Silicis yra naudojamas todėl, kad yra antras po deguonies pagal paplitimą Žemėje ir sudaro daugiau nei ketvirtadalį jos masės.

Turbūt nė vienas iš mūsų neįsivaizduojame savo dabartinio gyvenimo be mikroelektronikos prietaisų, kurie mums taip lengvina buitį. Šiuo metu elektronikos, technikos ir technologijų vystymasis vyksta sparčiai. Tad įvairiems kompiuteriams, matavimo prietaisams naudojami mažų matmenų kristalai, kurių tyrimas yra labai svarbus.

Teorinis kristalų defektų nagrinėjimas yra aktualus elektronikos ir medžiagotyros uždavinys. Kristalai – tai kietieji kūnai, turintys tvarkingą vidinę struktūrą. Juos sudaro tvarkingai susigrupavusios dalelės: atomai, jonai (įelektrinti atomai) arba molekulės (atomų junginiai). Kristalo formą lemia cheminiai ryšiai, pasireiškiantys tarp juos sudarančių atomų. Kristalas auga, kai prie jo jungiasi daugiau atomų, jonų ar molekulių, šį procesą sąlygoja jame esantys defektai. Formuojant tam tikrą kristalų vidinę struktūrą, kristalai naudojami elektronikos, lazerių pramonėje. Pavyzdžiui, kvarco kristalėliai, veikiami kintamo elektrinio lauko, naudojami laiko matavimo prietaisuose. Silicio kristalai, kuriuose yra įterpta boro ir fosforo priemaišų, naudojami mikroschemų gamybai, o taip pat kurti saulės elementus.

Net ir labiausiai išvalytuose kristaluose yra pakankamai daug priemaišų, kitaip sakant defektų, kurių egzistavimas visiškai pakeičia kietųjų kūnų mechanines, elektrines, optines ir kitas savybes. Yra kelios defektų rūšys. Tai priemaišiniai atomai, vakansijos, tarpmazginiai, Šotkio, Frenkelio ir kiti defektai.

**Darbo tikslas:**

- Sumodeliuoti superdifuzijos reiškinį Si kristale, generuotame minkštąja rentgeno spinduliuote.

**Darbo uždaviniai:**

1. mokslinės literatūros apžvalga ir jos analizė;
2. išsiaiškinti vakansijų egzistavimo sąlygas kristaluose;
3. susieti superdifuziją su gardelės relaksacinių procesų teorija;
4. sumodeliuoti priemaišų superdifuzijos reiškinį;
5. gautų rezultatų aptarimas ir išvadų rašymas.

# 1. Kristalai ir jų klasifikacija

Kūnai susideda iš *atomų, jonų* arba *molekulių*. Šias daleles toliau vadinsime kūno *struktūrinėmis* arba *cheminėmis dalelėmis*. Gamtoje kūnai būna keturių agregatinių būsenų: *kietieji, skystieji, dujos* ir *plazma*. Medžiagos kietąją ir skystąją būseną dar vadiname *kondensuotąja būsena*. Kondensuotoje būsenoje esančios kūno struktūrinės dalelės erdvėje pasiskirsčiusios tam tikra tvarka, tačiau čia reikia skirti *tolimąją* ir *artimąją* tvarką. Kietieji kūnai dažniausiai klasifikuojami į kristalinius ir amorfinius.

Kietieji kūnai gali būti kristaliniai arba amorfiniai. Kristalai (gr. *krystallos* – ledas, krištolas) – tai kietieji kūnai, kuriems būdinga taisyklinga geometrinė forma. Ją lemia periodiškasis dalelių išsidėstymas kristalo viduje [1].

Visi kūnai, kurie išlaiko patvarią formą, vadinami *kietaisiais*. Tačiau fizikoje kietaisiais kūnais vadinami *kristaliniai kūnai*. Jų struktūrinės dalelės erdvėje pasiskirsčiusios tvarkingai pagal tam tikrą geometrinį dėsnį, kurį vadiname *erdvine gardele*. Gardelė yra geometrinė sąvoka. Atitinkamu dėsniumu erdvėje nubrėžtų tiesių sankirtos taškai vadinami erdvinės gardelės *mazgais*. Taigi gardelė yra begalinis trimatis darinys. Kai erdvinės gardelės mazguose arba arti jų yra kūno struktūrinės dalelės, turime kristalą. Paprastų kristalinių struktūrų gardelės mazge yra vienas atomas, tačiau sudėtingesnėse struktūrose su gardelės mazgu būna susieta atomų grupė. Toks atomas arba jų grupė vadinama kristalo *gardelės baze*.

Kristale struktūrinės dalelės (bazė) periodiškai kartojasi gana dideliu atstumu palyginti su atomo matmenimis. Tokį kūno struktūrinių dalelių išsidėstymą vadiname *tolimąja tvarka*.

Vienoda kristaline gardele pasižymintis kristalinis individas vadinamas *monokristalu*. Tai - stambūs pavieniai kristalai, kurių matmenys kai kada būna gana dideli. Jo išorinis pavidalas priklauso nuo vidinės struktūros ir kristalizacijos sąlygų. Galima išauginti ir taisyklingo daugiasienio pavidalo monokristalus. Tačiau kietieji kūnai susideda iš daugybės labai mažų netvarkingai orientuotų kristalėlių, kurie dar vadinami *kristalitais*. Tokie kūnai

vadinami *polikristalais*. Polikristalai yra techniškieji metalai, jų lydiniai, dauguma mineralų, keramika ir kt.

Kristalai - tai kietieji kūnai, turintys tvarkingą vidinę struktūrą. Juos sudaro tvarkingai susigrupavusios dalelės: atomai, jonai (įelektrinti atomai) arba molekulės (atomų junginiai). Kristalai susidaro iš tirpalų aušinant išlydytą kietąją medžiagą, o šis susidarymo procesas vadinamas kristalizacija. Susidarant kristalui, jo atomai, jonai ir molekulės tvarkingai išsidėsto lygiagrečiomis eilėmis, kurių grupės sudaro kristalų gardeles. Gardelė lemia kristalo formą. Kai prie jos jungiasi daugiau atomų, jonų ar molekulių, kristalas auga. Pats mažiausias tūris, tiksliai pasikartojantis visame kristale, vadinamas elementariuoju narveliu. Kristalą sudaro narvelių kombinacijos. Druska ir cukrus turbūt yra žinomiausios kristalinės medžiagos, bet pavyzdžiui, molis ar plienas irgi susideda iš kristalų. Daugelio gamtinių medžiagų kristalinę sandarą sunku įžiūrėti, nes kristalai dažniausiai būna sulipę[2]. Kristalų simetrijos elementai yra ašys, plokštumos ir centrai. Pagal šių elementų kombinacijas, kristalai gali būti priskiriami vienai iš septynių kristalografinių sistemų: kubinei, tetragoninei, rombinei, monoklininei, heksagoninei, romboedrinei (arba trigoninei) ar triklininei. Pavyzdžiui, visų kubinei sistemai priskirtų medžiagų kristalai yra kubo formos (druska, piritas), o rombinei - rombo formos (kvarcas, topazas). Tačiau dažnai kristalai turi defektų - suauga, neturi viršūnių ir t.t., todėl atrodo labai skirtingi. Kai kurios medžiagos turi polimorfinių savybių. Tai reiškia, kad jos gali turėti kelias skirtingos struktūros atmainas ir sudaryti kelias stabilias gardeles. Dar viena kristalų forma - skystieji kristalai. Tai medžiagos, sudarytos iš pailgų molekulių, kurios tam tikrame temperatūrų diapozone pasižymi ir skysčiams būdingu tankumu, ir kristalams būdinga molekulių išsidėstymo tvarka. Skystųjų kristalų molekulės yra išsidėsčiusios tvarkingas kaip ir kietųjų kristalų dalelės. Skystieji kristalai naudojami termometruose, laikrodžiuose, skaičiuotuose, monitoriuose ir kituose elektronikos prietaisuose. Skystuosius kristalus atrado austrų botanikas F. Reinitzer (Rheinitzer) dar 1888 m. Nors skysti kristalai žinomi jau seniai, tačiau iki 60-ųjų mūsų amžiaus metų skysti kristalai niekaip nebuvo naudojami. 1963 m. amerikiečių mokslininkas Viljamsas (Williams), dirbęs RCA (Radio Corporation of America) firmoje, pastebėjo, kad, paveikus skystąjį kristalą elektriniu lauku, šviesos sklaidimas per jį pasikeičia. Po penkerių metų kitas RCA tyrinėtojas Hylmejeris (Heilmeyer) ir jo kolegės pagamino pirmą skystųjų kristalų ekrano prototipą. Kristalus nagrinėjantis mokslas vadinamas kristalografija. Kristalai tyrinėjami naudojant rentgenokristalografijos metodą - kristalo struktūra nustatoma naudojant

rentgeno spindulius. Rentgenokristalografija naudojama mineralams, lydiniams ir genetikams svarbiai DNR struktūrai tirti [2].

Yra ir tokios patvarios formos kūnų, kuriuose netoli kiekvienos kūno struktūrinės dalelės kitos dalelės išsidėsčiusios tvarkingai, o tolstant nuo jos, nuokryptai nuo lokalios tvarkos didėja. Toks dalelių išsidėstymas vadinamas *artimąja tvarka*. Šitokie kūnai gali įgauti bet kokią formą ir todėl jie vadinami *amorfinais*. Skysčiuose kaip ir amorfiniuose kūnuose, molekulės išsidėsčiusios irgi artimąja tvarka. Amorfiniai kūnai šildomi minkštėja palaipsniui plačiame temperatūrų intervale. Ryšio energija tarp dalelių skirtinga, todėl amorfiniai kūnai neturi apibrėžtos lydymosi temperatūros.

Pagal molekulių arba atomų išsidėstymą erdvėje kietieji kūnai dažniausiai klasifikuojami i **kristalinius ir amorfinius**. Tokį skirstymą sąlygoja lydymosi ir kristalizacijos ypatumai, įvairių fizinių savybių priklausomybė nuo krypties ir kt. **Kristaliniai** kūnai turi **griežtai apibrėžtą lydymosi temperatūrą**. Tai reiškia, kad ryšių tarp dalelių nutraukimas vyksta griežtai apibrėžtame šiluminiame režime, ir temperatūra nekinta tol, kol visas kietasis kūnas neišsilydys. Energija naudojama tik ryšių nutraukimui. **Amorfiniai** kūnai šildomi **minkštėja palaipsniui** plačiame temperatūrų intervale. Ryšio energija tarp dalelių skirtinga, todėl amorfiniai kūnai neturi apibrėžtos lydymosi temperatūros. **Kristaliniams** kūnams būdinga savybė - **anizotropija**, t.y. įvairių mechaninių, fizinių, šiluminių ir kt. savybių priklausomybė nuo kristalografinių kryptių. **Amorfiniai** kūnai yra **izotropiniai**. Kristalų anizotropija apibūdinama vidinės struktūros ypatumais. Amorfinė būseną nėra stabili, ir tam tikrose sąlygose amorfiniai kūnai kristalizuojasi - pereina i tvarkingą būseną. Toks perėjimas vyksta savaime. Pavyzdžiui, žinoma, kad stiklas ilgai neišsilydys - praranda tvirtumą, nes ima kristalizuotis [2].

**Kristaliniais** vadiname tokius kūnus, kuriuos sudarantys atomai arba molekulės erdvėje išsidėstę tam tikra tvarka, dažnai vadinama tolimąja tvarka. Kristaliniai kūnai skirstomi i **monokristalinius ir polikristalinius**. Polikristalinius kūnus sudaro daugybė susijungusių, netaisyklingai orientuotų monokristalėlių. **Amorfiniais** vadiname tokius kūnus, kurių atomai ir molekulės išsidėsčiusios netvarkingai, nors ir pastebimas tam tikras ( 10 Å atstumuose) tvarkingas išsidėstymas, dažnai vadinamas artimąja tvarka. Amorfinius kūnus galima nagrinėti kaip peršaldytus skysčius su dideliu klampumo koeficientu.

Pradžioje kristalu buvo vadinamas tik ledas, o vėliau ir kvarcas. Gilėjant pažinimui, kristalo sąvoka plėtėsi ir sudėtingėjo. Ilgai kristalai buvo randami tik uolienose.



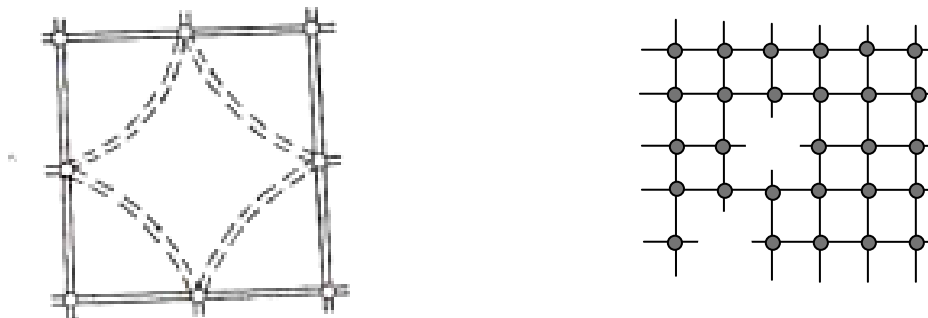
Vėliau pradėta juos auginti ir laboratorijose. Dabartiniu metu laboratorijose išauginti kristalai naudojami papuošalams gaminti, metalams ir kt. Medžiagoms apdoroti, mikroelektronikoje ir kitur [2].

## 2. Kristalų defektai

Kristalai atitinkantys visus erdvinės simetrijos reikalavimus vadinami *tobulaisiais* arba *idealiaisiais*. Dėl kristalų transliacinės simetrijos jie turėtų būti *begaliniai*. Tačiau kiekvienas realus kristalas yra *baigtinio* didumo, be to, jame yra daugybė įvairių periodiškumo pažeidimų, todėl idealieji kristalai yra tik mokslinė abstrakcija. Bet koks kristalo periodiškumo sutrikimas vadinamas jo *defektu*. Geometriniu požiūriu visi defektai skirstomi į 4 grupes: *taškinis* (nulinis), *linijinis* (vienmačius), *plokštuminius* (dvimačius), *tūrinius* (trimačius) [1].

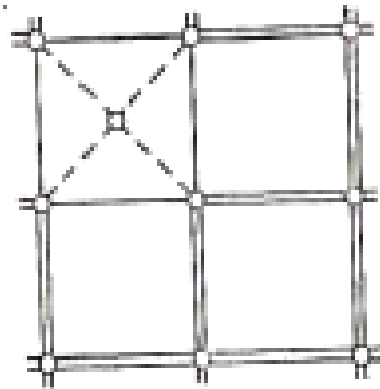
### 2.1. Taškiniai kristalų defektai.

Viename kristalo taške lokalizuotas defektas vadinamas *taškiniu kristalo defektu*. Esant bet kokioms temperatūroms kristalo gardelėje, visuomet atsiranda atomų, kurie turi žymiai didesnę energiją už vidutinę kristalo gardelės energiją. Atomams palikus savo mazgus ir perėjus į tarpmazgį, atsiranda iš karto 2 defektai: vakansija (**V**) ir tarpmazginis atomas (**I**). Vakansija – tai tuščia vieta kristalo gardelėje. Paprasčiausias taškinis defektas yra laisvas gardelės mazgas, t.y. toks, kuriame trūksta atomo arba jono (1 pav., a). Šios vakansijos dar vadinamos *Šotkio (Schottky) defektais*. Vienoje vietoje gali susidaryti vakansijų santalka, pavyzdžiui, divakansija, trivakansija, tetravakansija ir t.t.



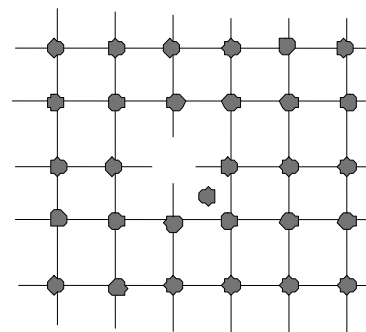
1 pav., a Šotkio (Schottky) defektai

Tarpmazgyje esantis savasis jonas arba atomas, dar kitaip vadinamas tarpmazginiu atomu (**I**) (1 pav., *b*) taip pat yra taškinis defektas.



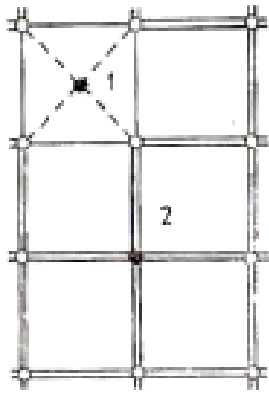
**1 pav., b**

Kai jis yra arti vakansijos (1 pav., *c*), tuomet toks sudėtinis defektas dar vadinamas *Frenkelio defektu*.



**1 pav., c** *Frenkelio defektas*

Gardelės mazge ar tarpmazgyje esantis kito cheminio elemento atomas ar jonas (1 pav., *d*) taip pat yra kristalo taškinis defektas. 1-asis priemaišinis atomas, įterptas į tarpmazgį, vadinamas *įterpimo defektu*, 2-asis priemaišinis atomas pakeičia kristalo atomą ir todėl vadinamas *pakeistiniu defektu*.

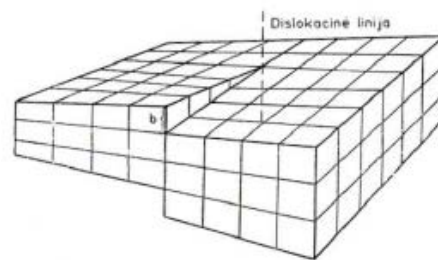


1 pav., d

Visi šie taškiniai defektai dar vadinami *kristalo sandaros taškiniais defektais*. Be jų, yra įvairių, kitokių taškinių kristalo defektų. Pavyzdžiui, sužadintasis atomas yra *energinis taškinis defektas*, pertekliniai ar trūkstami elektronai – *elektroniniai defektai* ir pan. Taip pat gali būti taškinių defektų įvairios kombinacijos. Pavyzdžiui, tarpmazgio ir vakansijos (Frenkelio defektas) kombinacija, atomo (jono) vakansijos kombinacija su laidumo elektronu ir t.t.



2 pav.



3 pav.

## 2.2. Termofliuktuaciniai kristalų defektai

Pagal statistinę fiziką kristalo atomo šiluminio judėjimo vidutinė energija  $\langle W \rangle$  yra  $kT$  eilės: čia  $k$  – Bolcmano konstanta,  $T$  – kristalo absoliutinė temperatūra. Kambario temperatūroje ( $T \sim 300$  K) dydis  $\langle W \rangle$  yra  $1/40$  eV eilės. Tačiau pagal statistinę fiziką bet kokioje temperatūroje kristale visuomet yra atomų, kurių energija  $W$  gerokai viršija jos vidutinę vertę. Tokių atomų koncentracijos priklausomybę nuo temperatūros aprašome Maksvelio ir Bolcmano dėsniumi. Atsižvelgiant į šio pasiskirstymo tikimybinį pobūdį, kiekvienas atomas gali įgauti energiją  $W \gg \langle W \rangle$ . Toks atomas gali ištrūkti iš savo pusiausvyros

padėties kristale ir, įveikęs jį supančių kitų atomų sudarytą potencinį barjerą, peršokti į naują pusiausvyros padėtį. Jei visi jam gretimi gardelės mazgai yra atomų užimti, jis atsiduria tarpmazgyje. Kai toks atomas dislokuojasi toli nuo pirminės vietos, susidaro du kristalo defektai: į tarpmazgį įterptas atomas ir Šotkio defektas (vakansija). Tačiau kai toks atomas dislokuojasi arti pradinės vietos – tuomet turime Frenkelio defektą.

Aprašytieji struktūriniai taškiniai defektai susidaro dėl kristalo atomų šiluminio judėjimo, todėl jie dar vadinami *šiluminiais taškiniais defektais*. Jų koncentracija priklauso nuo kristalo prigimties ir nuo defekto susidarymui reikalingos energijos. Sakykime, vakansijai (Šotkio defekto) susidaryti reikalingas  $\Delta W_{\xi}$  didumo energijos kiekis. Šis dydis priklauso nuo kristalo prigimties bei temperatūros ir yra elektronvolto ar keleto dešimčių eV eilės. Pagal Maksvelio ir Bolcmano dėsnį šiluminių Šotkio defektų koncentracija yra šitokia:

$$N_{\xi} = N_e - \frac{\Delta W_{\xi}}{kT}; \quad 2.2.1$$

čia  $N$  - gardelės mazgų koncentracija.

Atitinkamai šiluminių Frenkelio defektų koncentracija išreiškiama taip

$$N_F = \sqrt{NN'} e^{-\frac{\Delta W_F}{2kT}}; \quad 2.2.2$$

čia  $N'$  - tarpmazgių koncentracija,  $\Delta W_F$  – Frenkelio defekto susidarymo energija. Kristale vienu metu gali būti ir Frenkelio, ir Šotkio defektai. Tačiau vyrauja tie, kurių susidarymui reikalinga mažesnė energija.

Defektų susidarymo kristale procesas vadinamas *generavimu*. Šiluminių defektų generavimo tikimybė ne visose kristalo vietose yra vienoda. Ji didžiausia kristalo paviršiuje, kristalintų sandūrose, ties mikroplyšiais, prie dislokacijų ar pašalinių atomų. Šiose vietose yra susilpnėję tarpatominiai ryšiai ir todėl yra mažesnė šiluminių defektų susidarymo energija.

Tiek vakansijos, tiek tarpmazgyje esantys atomai kristale migruoja. Toks atomas, atsidūręs ties vakansija, gali ją užimti – išnyksta abu defektai. Šis reiškinys vadinamas defektų *rekombinacija*. Laiko tarpas nuo defekto susidarymo iki rekombinacijos vadinamas *defekto gyvavimo trukme*. Nekintant temperatūrai, tarp defektų generavimo ir rekombinacijos nusistovi pusiausvyra ir jų koncentracija laikui bėgant nekinta.

Dydžiai  $\Delta W_S$  ir  $\Delta W_F$  nustatomi tiriant kristalų joninį laidumą. Žinant jų vertes, įvertinama šiluminių defektų koncentracija. Taip buvo nustatyta, kad kambario temperatūroje vakansijų koncentracija yra  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  eilės, o  $300^\circ\text{C}$  temperatūroje ji išauga iki  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Labai žemose temperatūrose vakansijų neturėtų būti, tačiau iš tikrųjų yra kitaip. Mat žeminant temperatūrą kristalas turėtų artėti prie idealiosios struktūros ir jo tarpmazgiuose atsidūrusios dalelės rekombinuoti su vakansijomis. Tačiau tarpmazgio dalelė yra tam tikro gilumo potencialo duobėje, todėl minėtai rekombinacijai gauti reikalinga tam tikro didumo šiluminė energija. Žemose temperatūrose daugeliui tokių dalelių šios energijos trūksta ir tuomet kristalo defektinė būseną „iššala“. Todėl žemose temperatūrose kristale esti gana didelė „iššaldytų“ šiluminių defektų koncentracija. Ji yra tuo didesnė, kuo buvo mažesnė kristalo temperatūra ir kuo sparčiau ji buvo mažinama. Sparčiai šaldant kristalą, dėl sumažėjusio tarpmazgyje esančių atomų (jonų) judrumo jie turi labai mažai laiko atgaliniam grįžimui į vakansijas [1].

### 2.3. Radiaciniai kristalų defektai

Radiaciniais defektais vadinami daugiau ar mažiau pastovūs kristalo pažeidimai, atsirandantys veikiant korpuskuline ar elektromagnetine spinduliuote.

Esant bet kokiam defektų atsiradimo mechanizmui kristaluose defektų atsiradimo metu susidaro Frenkelio poros. Paprastai egzistuoja energetinis barjeras, trukdantis vakansijų ir tarpmazginių atomų anihiliacijai, bet jis pakankamai mažas. Tačiau abu Frenkelio poros komponentai, arba vienas iš jų, kaip taisyklė, labai judrūs, ir pora išsiskiria. Rezultate sąveikos su skirtingos struktūros defektais, formuojasi stabilūs kompleksai, kurie ir apibūdina radiacinius kristalo pažeidimus.

Kaip jau buvo minėta, pirminiai struktūros pakitimai, esant skirtingiems defektų susidarymo mechanizmomams, neatsiejami nuo Frenkelio poros. Paprastai egzistuoja energetinis barjeras, trukdantis vakansijos ir tarpmazginio atomo anihiliacijai, bet jis pakankamai mažas. Kita vertus, abi Frenkelio komponentės arba viena iš jų yra pakankamai judrios, todėl judėdamos atsiskiria. Galiausiai sąveikaujant su priemaišomis, kitais struktūriniais defektais,

formuojasi patvarios struktūros, kurios ir nusako radiacinį kristalo pažeidimą (kompleksai, klasteriai).

Galimi du radiacinių defektų generacijos mechanizmai: smūginis mechanizmas (įvykus tiesioginiam greitos dalelės susidūrimui su kristalo gardelės atomu), elektroninės kristalo sistemos sužadimas.

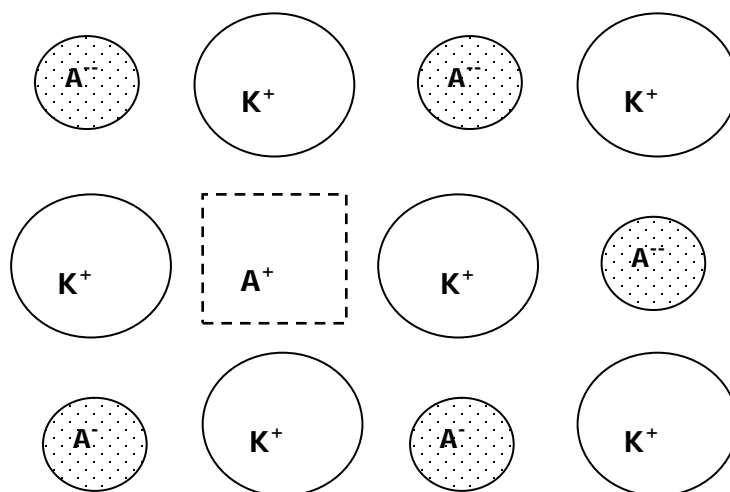
Pirmasis atvejis būdingas tik toms dalelėms, kurios turi didelį judesio kiekį: elektronams, jonams, neutronams. Elektromagnetinė spinduliuotė ( $\gamma$  spinduliai ir Rentgeno spinduliai) negali išmušti atomų iš gardelės mazgų tiesioginio susidūrimo metu. Tačiau elektromagnetinės spinduliuotės kvantai gali perduoti dalį savo energijos gardelės atomo elektronams branduolinio fotoefekto metu ir tokiu būdu sąlygoti radiacinių defektų atsiradimą. Mat vidiniuose Si atomo sluoksniuose K, L ir M rentgeno spinduliuotės sąlygotas fotoefektas sukuria 2-3 skylutes (Ože efektas). Paviršiuje vieno atomo jungtis nedalyvauja ryšyje. Ože efektas, paviršiniuose atomuose sudaro sąlygas nutrūkti dar 2-3 ryšiams, nes skylutės yra užpildomos valentiniais elektronais. Taip susidaro galimybė nutrūkti tokiam ryšių skaičiui, kuris yra būtinas vakansijai susidaryti.

Norint sužadinti atomą iki slenkstinės energijos, visų pirma reikia sužadinti kristalo elektronų posistemę. Taip paveiktos sistemos grafiko  $U(Q)$  konfigūracinės kreivės pasikeičia. Galiausiai energetinis barjeras sumažėja iki tiek, kad atomas gali pereiti iš mazgo į tarpmazgį arba metastabilią padėtį.

Iš bendrų samprotavimų galima suformuluoti sąlygas, būtinas šio mechanizmo realizavimui. Visų pirma, elektroninis sužadimas turi būti lokalizuotas iki mikroskopinių dydžių, kitaip tariant arti tiriamojo atomo. Puslaidininkuose tai įmanoma atlikti pasitelkiant jau greta esamus defektus (sužadinant valentinius elektronus) arba pasinaudojant daugkartine gardelės atomo giluminių sluoksnių jonizacija (paveikiant greitaisiais elektronais, rentgeno spinduliais). Elektroninio sužadimo gyvavimo periodas  $\tau_{es}$  turi būti didesnis nei laikas, reikalingas atomą perkelti iš gardelės mazgo į tarpmazgį  $\tau_{pb}$ . Pastariesiems būdingi periodiniai svyravimai, artimi šiluminiais kristalo svyravimams ( $\sim 10^{-13}$  s). Galiausiai būtina, kad energija  $E_{es}$  perduodama atomui būtų pakankama, siekiant kuo didesnės tikimybės atomui ištrūkti iš mazgo, tai yra  $E_{es} \sim E_a$ . Iki slenkstinių defektų susidarymo klausimai aptariami 1954 metų literatūroje, pasiūlyti atitinkami modeliai, bet nuosekli teorija dar nesukurta. Visas siūlomas schemas galima suskirstyti į dvi klases priklausomai nuo mikroskopinių sričių,

apibūdinančių defektų susidarymą: mechanizmai, paremti elektrostatiniu nestabilumu ir elektroninių svyravimų nestabilumu pasižymintys mechanizmai.

Elektrostatiniai defektų susidarymo mechanizmai realizuojami, kai tarpusavio ryšio energija elektriškai įkrautų ir sužadintų kartu su kitais dipoliais akivaizdžiai viršija kitas kristalo sąveikos energijas. Šitokią mechanizmo veikimo schemą lengva suprasti nagrinėjant joninį kristalą (žr. 4 pav.).

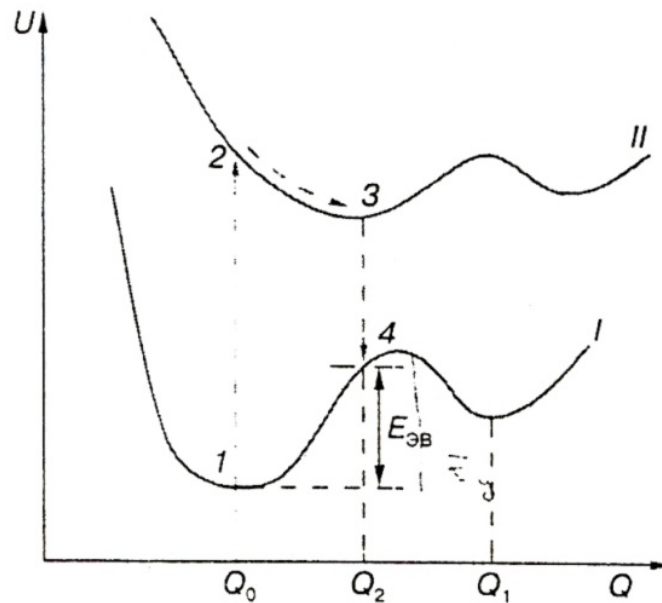


**4 pav.**

Po dvigubos anijono jonizacijos paveikslėlio centre susidaro tokia situacija, kad šis jonas pasirodo apsupamas šešių tokio pat ženklo jonų. Veikiamas kuloninių stūmos jėgų anijonas yra išstumiamas iš mazgo į gardelę ir dėl to formuojasi Frenkelio pora. Analogiška situacija susidaro kovalentiniame kristale daug kartų jonizuojant gardelės atomą, esantį arti priemaišinio, teigiamai įelektrinto atomo. Būtina žinoti, kad norint patenkinti sąlygą  $\tau_{es} > \tau_{pb}$ , reikalinga daugkartinė atomo vidinių lygmenų jonizacija, nes atomo gyvavimo trukmė su dviem pašalintais valentiniais elektronais labai maža:  $\sim 10^{-16}$  s  $\ll \tau_{pb}$ . Nagrinėjamą mechanizmą galima pailustruoti tokia pat energetine konfigūracine diagrama (žr. 5 pav.). Veikiant atomą dviguba jonizacija (procesas 1 – 2), konfigūracija apibūdinama III kreive, o mūsų atomo perėjimas į tarpmazgį be barjero vyksta (procesas 2 – 3). Paskui panaikinus elektroninį sužadimą (procesas 3 – 4), atominė konfigūracija pereina į defektinę būseną. Defektų susidarymo greitis veda prie galutinių skaičiavimų:

$$\frac{dN_d}{dt} \sim \exp\left(-\frac{\tau_{es}}{\tau_p}\right) \exp\left(-\frac{E_{es} - E_{pb}}{kT}\right), \quad 2.3.1.$$

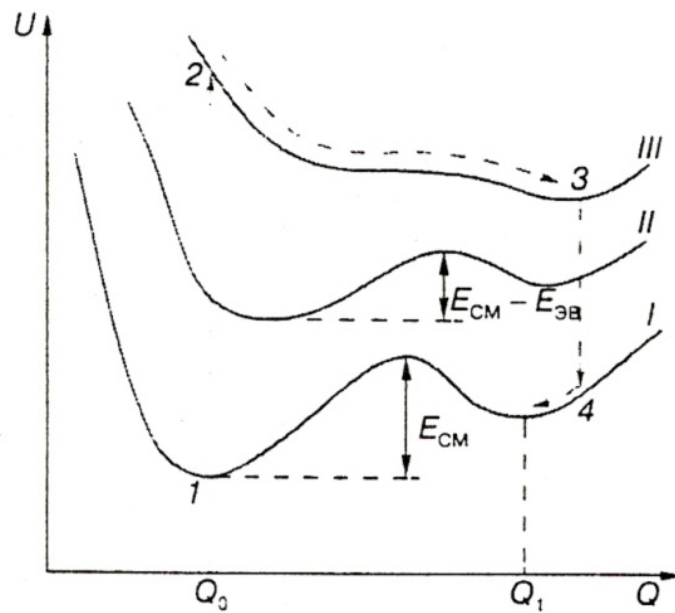
kur  $E_{es} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$  – donorinio atomo ( $q_1$ ) ir jonizuoto atomo ( $q_2$ ) kuloninė stūmos energija,  $E_{pb}$  – energetinis barjeras pereinant į defektinę būseną. Tenkinant sąlygas  $E_{pb} - E_{es} \leq 0$ , defektas susidaro be temperatūrinių fliuktuacijų poveikio (žr. 5 pav.).



5 pav.

Generuojant defektus naudojantis elektroninių virpesių mechanizmu, elektrinis sužadimas transformuojasi į stiprius sužadintus virpesius mikroskopinėje atomo konfigūracijoje. Kitaip tariant, kaip į stiprų lokalų kaitinimą. Tokie temperatūros padidėjimai puslaidininkuose vyksta, kai krūvio nešėjai rekombinacijos metu nieko neišspinduliuoja, sąveikaudami su defektais turinčius gilius energetinius lygmenis ir atitinkamai aukštesnio lygmens analoginėmis fotocheminėmis reakcijomis daugiatomėse molekulėse. Paaiškinti elektroninių virpesių mechanizmo detales galima peržiūrėjus konfigūracinę diagramą tam tikrai atominei konfigūracijai, jungiančiai rekombinacijos centrą (žr. 6 pav.).





6 pav.

Elektrono prisijungimas iš puslaidininkio esamos zonos į nurodytą centrą atitinka perėjimą nuo kreivės *I* prie kreivės *II* (procesas 1 – 2), ir konfigūracinės padėties pertvarkymas su koordinate  $Q_2$ . Po to kitas skylutės užgrobimas (procesas 3 – 4) atitinka potencialą *I*, bet atominė sistema, pasirodo, pereina į sužadintą būseną. Papildoma energija įveikti potencialinį barjerą  $E_{pb}$  ir pereiti į būseną iš koordinatės  $Q_1$  gali būti bendra atominei konfigūracijai pasitelkiant šiluminės fliktuacijas. Esant  $E_{pb} - E_{es} \leq 0$  procesas vyksta nepriklausomai nuo temperatūros. Skaičiavimai, skirti panašiams į deimantus puslaidininkiams, veda prie santykinai greitos defektų generacijos:

$$\frac{dN_d}{dt} \sim R \exp\left(-\frac{E_{pb} - E_{sb}}{kT}\right), \quad 2.3.2.$$

kur  $R$  – nepastovios būsenos krūvininkų rekombinacijos sparta.

Elektroninių virpesių mechanizmas turi didžiausią įtaką sužadinant puslaidininkių elektroninę posistemę. Būtent dėl tokių priežasčių daugelis tyrinėtojų aiškina puslaidininkinių lazerių degradaciją [3].

### 3. Vakansijų generavimo mechanizmas

Vakansijų generavimo mechanizmas - tai dominuojantis priemaišų difuzijos mechanizmas į metalus. Elementarus difuzijos žingsnis šiame mechanizme yra difunduojančio atomo arba jono šuolis iš kristalinės gardelės į laisvą vietą. Vykstant difuzijos procesui atomas kristale peršoka į laisvą vietą – vakansiją. Atomo vietoje vėl atsiranda laisva vieta. Taip atomai šokinėja kristale iš vienos vietos į kitą, keisdami savo padėtį. Todėl gardelės vakansijų srautas bus lygus ir priešingas difuzijos rūšių srautui. Efektinis difuzijos koeficientas priklausys nuo vakansijos tikimybės būti toje vietoje, kuri yra proporcinga vakansijų tarpų dalelėms gardelėje. Kaip ir su tarpmazginiu mechanizmu koreliacija gali apsunkinti mechanizmą. Ypatingai įdomias galimybes apsvarsto Kroger, formuodamas skylių – vakansijų poras, kur vakansijos surištos su difuzijos rūšimis. Tai padidina efektyvų difuzijos koeficientą. Daug darbų buvo padaryta, kad paaiškintų greitąją difuziją.

### 4. Deimanto tipo kristalinė gardelė

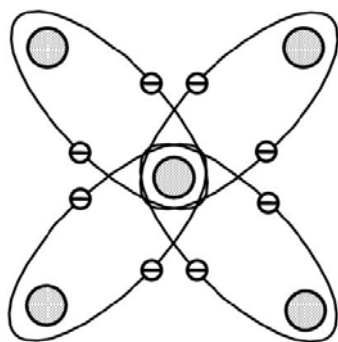
Susidarant kietajam kūnui, atsiranda tarpatominiai (cheminiai) ryšiai. Ryšio jėgos atsiranda dėl elektros krūvių sąveikos. Atsižvelgiant į ryšių prigimtį ypatumus, jie skirstomi į joninius, kovalentinius, metališkuosius ir molekulinčius.

Joniniai ryšiai susidaro, kai vienu atomu valentiniai elektronai pereina į kitus atomus. Susidariusių priešingo krūvio jonų (pvz.,  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Cl}^-$  jonų) tarpusavio elektrinė trauka ir lemia ryšį. Ryšio stiprumą nusako ryšio energija. Ryšio energija – tai kiekis energijos, kuri išsiskiria susidarant ryšiams. Joniniai ryšiai yra stiprūs. Jų ryšio energija siekia šimtus ir net tūkstančius kilodžaulių moliui. Todėl joniniai kristalai mechaniškai stiprūs, kieti, lydosi tik aukštoje temperatūroje. Kadangi joniniuose kristaluose nėra laisvųjų elektronų, jiems būdingas tik nedidelis joninis laidumas.

Kai kurių medžiagų molekulėse (pvz.,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , ...) neutraliuosius atomus sieja kovalentiniai ryšiai. Kovalentinių ryšių prigimtį paaiškina kvantinė mechanika. Trumpai aptarkime, kaip susidaro kovalentinis ryšys tarp dviejų vandenilio atomų.

Suartėjant dviems vandenilio atomams, didėja tikimybė, kad vieno atomo elektronas atsidurs greta kito atomo. Kai atstumas tarp atomų sumažėja iki 0,1 nm, jų elektronai tampa bendri. Jeigu elektronų sukiniai yra priešingų ženklų, padidėja tikimybė rasti šiuos elektronus erdvėje tarp branduolių. Būdami tarp branduolių, elektronai, kaip neigiamieji krūviai, traukia teigiamus branduolius. Taip atsiranda kovalentinio ryšio jėga. Taigi kovalentiniai ryšiai atsiranda tada, kai susidaro bendros gretimoms atomams elektronų poros.

Kietuosiuose kūnuose kovalentiniai ryšiai vyrauja atominiuose kristaluose, turinčiuose deimanto tipo kristalinę gardelę. Deimantas sudarytas iš anglies atomų, turinčių po keturis valentinius elektronus. Deimanto gardelėje kiekvieną atomą supa keturi artimiausieji atomai. Kovalentiniai ryšiai susidaro, atsiradus bendroms gretimų atomų valentinių elektronų orbitoms. Vieną orbitą užima du elektronai su priešingais sukinais (žr. 7 pav. Deimanto valentinių elektronų orbitos – supaprastintas (plokščiasis) modelis).



**7 pav.**

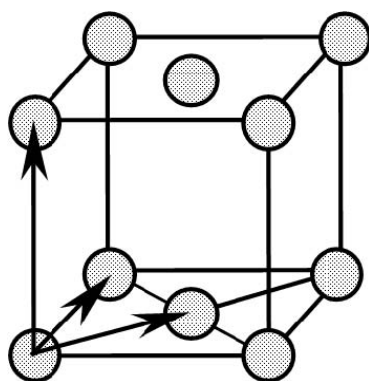
Deimanto tipo gardelė būdinga ir paprastiesiems puslaidininkiams – siliciui ir germaniui.

Kovalentinių ryšių energija didelė – šimtai kilodžaulių moliui. Todėl daugumai atominių kristalų būdingas didelis mechaninis atsparumas, kietumas, jų lydymosi temperatūros aukštos. Kadangi kovalentinio ryšio nuotolis nedidelis, atominiai kristalai yra trapūs. Pagal elektrines savybes deimantas laikomas izoliatoriumi, silicis ir germanis yra puslaidininkiai. Nedidelį elektrinį laidumą lemia tai, kad minėtuose kristaluose beveik nėra laisvųjų elektronų.

Metaluose tarp atomų dominuoja metališkieji ryšiai. Metalo atomams suartėjant, atomų valentiniai elektronai tampa laisvaisiais ir gali judėti tarp jonų – netekusių elektronų atomų. Neigiami elektronai traukia teigiamuosius jonus. Taip ir atsiranda metališkujų ryšių jėgos. Metališkujų ryšių energija taip pat didelė – šimtai kilodžaulių moliui. Todėl dauguma

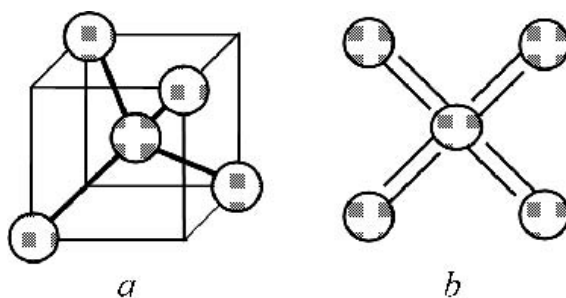
metalų yra mechaniškai atsparūs, kieti, pasižymi aukštomis lydymosi temperatūromis. Metališkieji ryšiai nenutrūksta net tada, kai atomai gerokai pasislenka vienas kito atžvilgiu. Todėl metališkieji kristalai yra plastiški. Metaluose daug laisvųjų elektronų, todėl jiems būdingas didelis elektrinis laidumas.

Kristalo gardelėje visada galima rasti paprastąjį narvelį. Sudarytos iš sudėtingųjų narvelių gardelės kartu yra ir paprastosios gardelės. Tuo galima įsitikinti atitinkamai parinkus vektorius 8 pav.



**8 pav.** Paprastojo narvelio vektorių kryptys centruoto pagrindo narvelyje

Paprasčiausiu atveju gardelės mazguose yra pavienių atomų. Tačiau juose gali būti kelių atomų arba molekulių grupių. Tokia grupė vadinama struktūros elementu, arba baze. Taigi, norint išsamiai apibūdinti kristalo sandarą, dar reikia nurodyti, kaip sudaryta bazė. Paprastiesiems puslaidininkiams – germaniui ir siliciui – būdinga deimanto tipo gardelė. Deimanto tipo gardelės bazė sudaryta iš dviejų atomų. Šią gardelę galima įsivaizduoti kaip dvi sudarytas iš vienodų atomų ir įstatytas viena į kitą centruoto paviršiaus kubines gardeles, perstumtas viena kitos atžvilgiu per ketvirtį tūrinės įstrižainės. Kiekvieną atomą deimanto tipo gardelėje supa keturi artimiausi atomai. Jų išsidėstymas erdvėje parodytas (žr. 9 pav.)



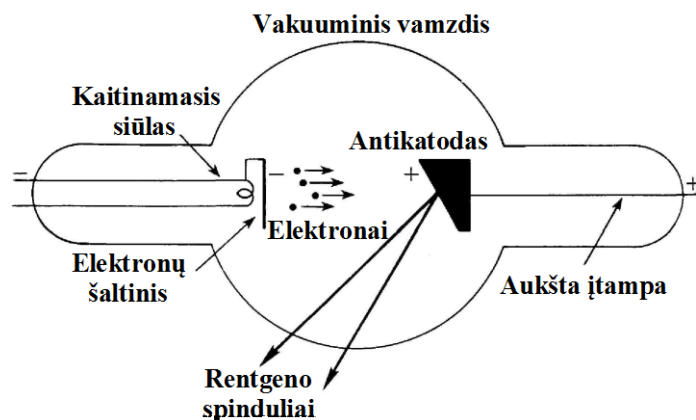
**9 pav.** Deimanto tipo gardelės narvelio fragmentas (*a*) ir jo plokščias modelis (*b*)

Sudėtinių puslaidininkių, sudarytų iš periodinės elementų sistemos trečiosios ir penktosios grupės elementų, gardelės bazė sudaryta iš dviejų skirtingų atomų (pvz., Ga ir As). Sudėtinių puslaidininkių kristalų gardeles galima įsivaizduoti kaip dvi skirtingų atomų centruoto paviršiaus gardeles, įstatytas viena į kitą ir perstumtas viena kitos atžvilgiu per ketvirtį tūrinės įstrižainės. Tokios gardelės vadinamos cinko bizgio (ZnS) arba sfalerito tipo gardelėmis. Šiose gardelėse vieno tipo atomą supa keturi artimiausi kito tipo atomai [4].

## 5. Rentgeno (x - ray) spinduliuotė. Jos gavimas ir registracija

Rentgeno spinduliai pradėti naudoti medicinos srityje iš karto po to, kai juos 1895 metais atrado V. Rentgenas (V. Röntgen). Rentgeno spinduliai tamsina fotografinę juostelę. Ši savybė panaudojama, diagnozuojant kaulų lūžimus, nes spinduliai lengvai praeina per raumenis, bet ne per kaulus.

Rentgeno spinduliais vadinamos elektromagnetinės bangos, kurių bangos ilgis  $\lambda = 80 \cdot 10^{-2}$  nm.



**10 pav.** Rentgeno vamzdis

Rentgeno spinduliuotė gaunama taip vadinamame Rentgeno vamzdyje (žr. 10 pav.), antikatodo medžiagos atomų branduolių ir elektronų elektrostatiniu lauku stabdant elektringąsias daleles (elektronus).

Kaitinamuoju siūlu įkaitinus katodą, iš jo spinduliuojamas elektronų srautas. Anodas, dažnai dar vadinamas antikatodu, turi pasvirusį paviršių, kad nukreiptų susidariusią rentgeno spinduliuotę tam tikru kampu. Antikatodas gaminamas iš šilumai laidžios medžiagos, o jo paviršius padengiamas sunkiai besilydančiomis medžiagomis (paprastai didelio eilės numerio elementais, pavyzdžiui, volframu). Tarp katodo ir antikatodo prijungiama keliasdešimties tūkstančių voltų įtampa; susidaręs elektrinis laukas labai įgreitina elektronus ir suteikia jiems didelę kinetinę energiją. Pasiėkusių anodą elektronus jo medžiaga smarkiai stabdo, tokiu būdu jų kinetinė energija virsta *elektromagnetinių bangų energija*, atsiranda elektromagnetinis *Rentgeno spinduliavimas*. Stabdant elektronus, dalis jų energijos sunaudojama Rentgeno spinduliuotei gauti, o kita dalis virsta antikatodo šilumine energija. Todėl dažnai naudojamas besisukantis antikatodas, kad jis neperkaistų dėl elektronų suteiktos šiluminės energijos pertekliaus.

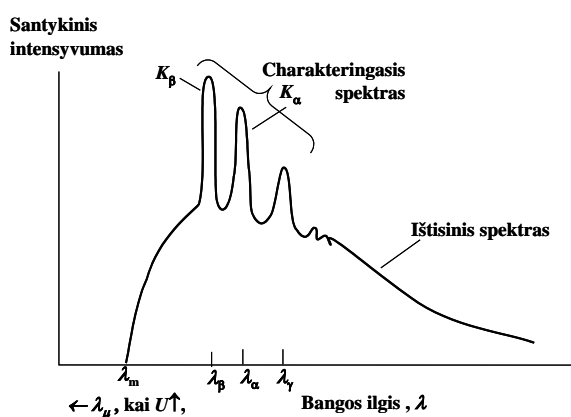
Kol įtampa vamzdyje, o tuo pačiu ir elektronų energija nepasiekia tam tikros vertės, Rentgeno spinduliuotę skleidžia patys stabdomi elektrons. Kadangi šiluma virsta nevienoda jų energijos dalis, atsirandančių spindulių energija, taigi ir bangos ilgiai taip pat būna skirtingi. Vadinasi, stabdant elektronų srautą, spinduliuojamas *ištisinis Rentgeno spindulių spektras* („baltasis“ spektras; (žr. 11 pav.)). Elektronai, atsimušdami į anodą, gali padidinti jo atomų energiją. Kai elektrono energijos užtenka išplėsti atomo elektroną iš kurio nors vidinio sluoksnio, atsiranda vadinamieji *charakteringieji Rentgeno spinduliai*: atsiradusią laisvą vietą tame sluoksnyje užima vienas iš elektronų, esančių aukštesniuose energijos lygmenyse, o atsipalaiduojanti energija išspinduliuojama tam tikro bangos ilgio spinduliuote. Tuomet Rentgeno spindulių spektre stebimos atskiros intensyvios charakteringųjų spindulių linijos (žr. 11 pav.). 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. Vadinasi, gautas Rentgeno spindulių linijinis spektras yra būdingas konkrečiai anodo medžiagai, todėl šie spektrai ir vadinami *charakteringaisiais*. Būdinga tai, kad kiekvieno elemento Rentgeno spindulių charakteringasis spektras nepriklauso nuo to, ar šis elementas yra chemiškai susijungęs su kitais elementais, ar ne. Kitaip yra su optiniais spektrais: junginių ir grynų elementų optiniai linijiniai spektrai skiriasi. Charakteringasis Rentgeno spinduliavimas yra susijęs su procesais, vykstančiais gilesniuose atomo elektronų sluoksniuose, ir todėl Rentgeno spindulių linijinis spektras yra *individuali elemento charakteristika*.

Vadinasi galima išskirti du Rentgeno spinduliuotės spektrų tipus:

- *ištisinį* spektrą (kuris atsiranda dėl elektronų stabdymo ir nepriklauso nuo anodo medžiagos),
- *linijinį* spektrą – *charakteringąjį* – (kuris atsiranda kai elektronai iš anodo medžiagos atomų vidinių sluoksnių išplėšia elektronus, ir į jų vietą peršoka elektronai iš aukštesnių sluoksnių).

Paprastai trumpabangė Rentgeno spinduliuotė vadinama *kietąja*, o ilgabangė – *minkštąja*.

Kiekviename spektre trumpiausia stabdančioji spinduliuotė atsiranda tada, kai visa elektronų energija virsta rentgeno fotonų energija:



$$eU = h\nu_{max} = hc/\lambda_{min}; \quad 5.1$$

$$\lambda_{min} = hc/(eU); \quad 5.2$$

$$\lambda_{min} = 12,3/U. \quad 5.3$$

**11 pav.** Rentgeno spinduliuotės spektras

Kaip matyti iš paskutiniosios lygybės, didėjant įtampai rentgeno vamzdyje, keičiasi spinduliuotės spektrinė sudėtis: spinduliuotė trumpėja ir didėja jos skvarbumas.

Rentgeno spinduliuotės srautas randamas taip:

$$\Phi = kIU^2Z; \quad 5.4$$

čia  $I$  - katodo kaitinimo srovės stipris,  $Z$  – antikatodo medžiagos atomų eilės numeris periodinėje elementų sistemoje;  $k = 10^{-9} \text{ V}^{-1}$ .

Kiekybinį ryšį tarp charakteringųjų Rentgeno spindulių spektro linijos dažnio  $\nu$  ir elemento eilės numerio  $Z$  nustatė H. Mozlis:

$$\sqrt{\nu} = A(Z - B), \quad 5.5$$

čia  $A$  ir  $B$  — konstantos. Ši lygybė vadinama *Mozlio dėsnio*.

Mozlio dėsnis turėjo didelę reikšmę nustatant branduolių krūvius, nes, išmatavus atitinkamų linijų dažnius  $\nu$ , buvo galima apskaičiuoti elemento eilės numerius  $Z$ , taigi ir branduolių krūvius. Šis dėsnis rodo, kad atomų cheminės savybės priklauso ne nuo jų atominės masės, o nuo elemento eilės numerio, t. y. nuo branduolio krūvio [5].



## 6. Vakansijos ir jų tyrimo metodai

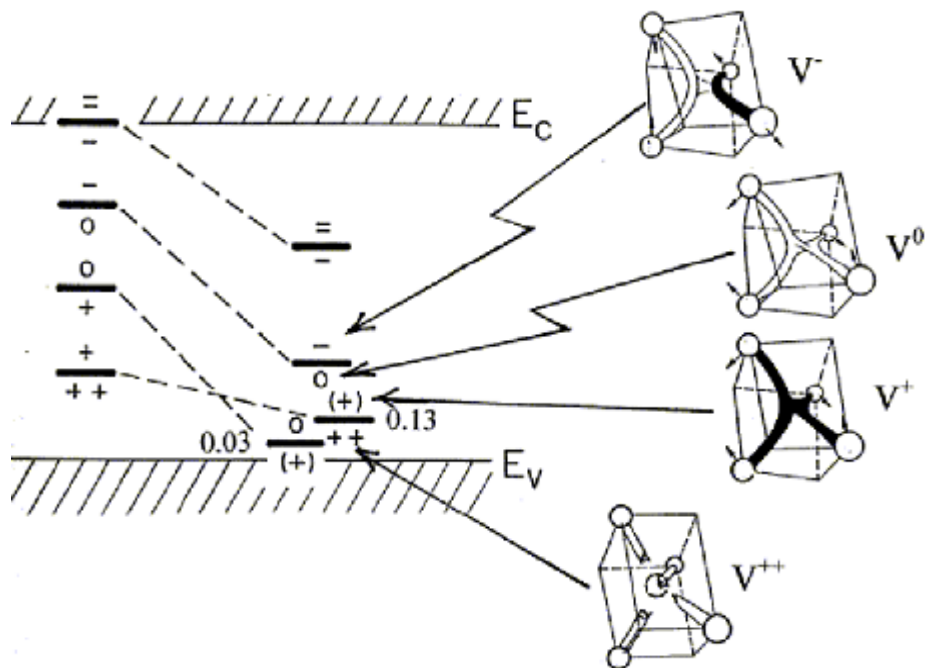
### 6.1. Vakansijų ir tarpmazginių atomų susidarymas

Pirmasis reikalaujamas žingsnis defektų savybių išnarpliojime, yra izoliuotų pavienių vakansijų ir tarpmazginių atomų gaminimas studijavimui. Vienintelis metodas, kuris buvo naudotas sudaryti defektus 1-3 MeV elektronine spinduliuote kriogeninėje temperatūroje. Galima ištyrinėti išalusias izoliuotas vakansijas bei tarpmazginius atomus, o pašildžius stebėti jų migracines savybes. Tokiu būdu atomai pasislenka dėl Rezerfordo aukštos energijos elektronų išsisklaidymo, o maža elektrono masė užtikrina paprasčiausią pažeidimą, kadangi branduolys gauna mažą kinetinę energiją. Žema temperatūra užšaldo keičiamus pavyzdėlius. Papildomas elektroninės spinduliuotės privalumas – elektronas nėra priemaiša, dėl to gali įvykti tik pagrindinių atomų poslinkis. Tokio eksperimento metu vakansijos ir tarpmazginiai atomai susiformavo poromis, nes gardelės atomus pastūmė įeinantys elektronai. Kylant temperatūrai, pirmiausia pajudėjo vakansijos arba tarpmazginiai atomai. Kai kurie vėl susijungė su savo partneriais, o kiti difundavo pro gardelę ir pateko į kitas priemaišas arba defektus. Didėjant temperatūrai pradėjo judėti kaimyninis atomas ir difundavo pro gardelę, kol įstrigo [6].

Su **elektroninio paramagnetinio rezonanso (EPR)** pagalba galima identifikuoti defektus, jų cheminius rinkėjus, atominę gardelių struktūrą ir sekti, bei identifikuoti jų įvairias reakcijas, kai jie pradeda migruoti ir kartu veikti su kitais defektais. EPR aprūpina šią unikalią informaciją dėl nuspręstos anisotropijos ir artimo kaimyno hipersmulkių sąveikų, kurias jo spektrai dažnai turi savyje. Po apspinduliavimo stebima izoliuotos vakansijos EPR dviejuose skirtinguose krūvio būviuose  $V^+$  ir  $V^-$  vakansijos migruoja toli, kol įstringa priemaišose prie  $\sim 70$  K n-tipo medžiagoje,  $\sim 200$  K didelės varžos ir  $\sim 150$  K p-tipo medžiagoje. Su EPR nustatyta visa įstringusių vakansijų visuma, kas patvirtina, kad atkaitinimas iš tiesų yra vakansijos tolimosios difuzijos rezultatas. Kinetiniai atkaitinimo tyrimai atskleidė vakansijų difuzijos suaktyvinimo energijas kartu su atitinkamais defektų krūvių būviais [6].

## 6.2. Vakansijų krūvių būsenos

Izoliuota gardelės vakansija  $V$  buvo stebėta ir įkrauta teigiamu ( $V^+$ ) ir neigiamu ( $V^-$ ) krūviais EPR (Elektronų Paramagnetinio Rezonanso) metodu, prie 4.2K temperatūros. Pirminė identifikavimo ypatybė šiuo atveju yra hipersmulkios sąveikos su 4.7% gausaus magnetiškai aktyvaus  $^{29}\text{Si}$  atomo branduoliu, esančio kiekvienoje iš keturių atomo pusių, supančių vakansiją susekimas. Stebint įkrautų būsenų spektrą, nustatyta, jog  $V$  Si draustinėje juostoje kuria penkias būsenas ( $V^{2+}$ ,  $V^+$ ,  $V^0$ ,  $V^-$ ,  $V^{2-}$ ) atitinkančias energijos lygmenis (žr. 12 pav.). Iš gardelės relaksacijų stebėta, jog skirtingi nutraukti ryšiai rekonstruojasi skirtingai, priklausomai nuo elektrinio krūvio. Rekonstrukcijos ypač pasireiškia, kai  $V$  sukaupia elektronus, kurie užpildo daugiau galimų būsenų draustinėje juostoje. Pirmiausiai atsiskiria lygmenys be atomų išsistumdymo (veikia Kulono stūma kiekvienam naujai pridėtam elektronui), ir lygmenų pažemėjimas dėl atomų išsistumdymo ir energijos išlošimo. Tiksliai nustatytos energijos parodytos paveiksle eV, rodo efektą, kuomet lygmenų pažemėjimas vyksta priešinga linkme: efektas žinomas "neigiamu-U" pavadinimu, kuomet sekantis elektronas susiriša su  $V^{2+}$  stipriau nei pirmasis (šerdinis). Šis fenomenas yra gardelės stambios relaksacijos pasekmė, kuomet relaksuojant energijos išlošimas didesnis nei Kulono stūmos energija. Daugelio užkrautų būsenų egzistavimas ir jas atitinkančios skirtingos gardelių relaksacijos reiškia, jog  $V$  difuzija ir sąveika su kitais įkrautais defektais gali priklausyti nuo krūvio. Krūvio pagavimas defektais gali sukelti vibracinės energijos susiurbimą į defektą taip, kad atomai stumiami labiau - pasireiškia rekombinacinis migracijos skatinimas [6].



**12 pav.** Energijų lygmenys gardelės vakansijoms, prieš ir po kristalinės gardelės sužadavimo. Pajuodintos linijos žymi elektroninio sukinio padėtis, pastebėtas EPR.

Ši rekonstrukcija yra labai svarbi:

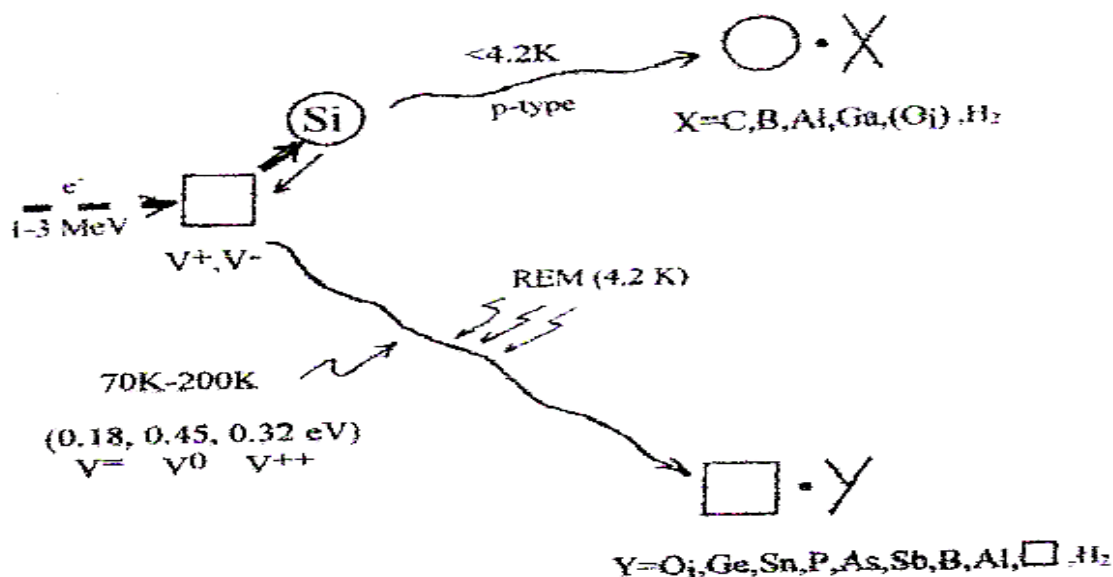
1) Ryšiai tampa vis stipresni, kadangi defektas pagauna elektronus, kurie padeda pernešti daugiau pasiekiamų krūvininkų į tarpmazgį. Dviejų lygmenų padėtys buvo nustatytos, jos parodytos eV virš valentingumo juostos krašto, kuris atskleidžia kitą nepaprastą rezultatą. Jų lygmens užpildymas yra pakeistas, reiškinys yra žinomas kaip "neigiamas-U", kur antras elektronas yra surištas smarkiau prie  $V^{2+}$  branduolio, negu pirmas.

2) Daugelio skirtingų krūvių egzistavimas ir jų besiskirianti gardelių rekonstrukcija reiškia, jog sąveikauti su kitais įkrautais defektais yra įmanoma ir priklauso tik nuo įkrautų būsenų bei vakansijų išsisklaidymo ypatybių.

3) Nešėjų grobimas defektuose padeda absorbuoti energijos svyravimą, kadangi atomai yra stumiami į priekį jų konfigūracijų kryptimi naujoje krūvio būsenoje. Tai padeda jo persikėlimui, o šis reiškinys žinomas kaip „padidintas rekombinacijos persikėlimas“.

### 6.3. Vakansijų išsisklaidymas

Vakansijų spektrai dingsta per 15 minučių, pakaitinus kristalą prie pastovių temperatūrų ~70K n-tipo, ~150K p-tipo, ir ~200K aukštos savitosios varžos medžiagoje. Vienalaikis atsiradimas naujų spektrų, kurie buvo identifikuoti kaip vakansijos, skirstytos poromis su kitais defektais, nustatytas nedviprasmiškai, kad procesas yra ilgalaikis vakansijos išsisklaidymas. Tai pavaizduota (žr. 13 pav.) kur vakansijos, įviliotos į spąstus su deguonies tarpais, nekintant elektronams, keičiančios priemaišos (Ge, Sn), keičiami donoriai (P, As, Sb) ir akceptoriai (B, Al). Kitos vakansijos susilieja ir pagamina di – vakansijas.



13 pav. Vakansijų ir tarpmazginių atomų reakcijos po 4.2 K elektroninio spinduliavimo.

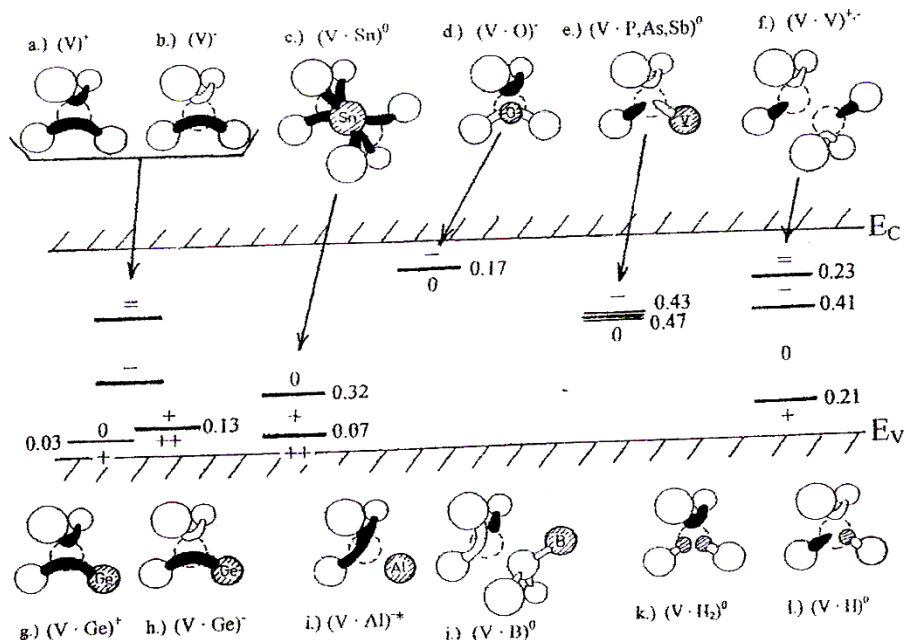
Kinetiniai procesai buvo nustatyti iš vakansijų persikėlimo aktyvacijos energijos  $0.18 \pm 0.02$  eV n-tipo,  $0.45 \pm 0.04$  eV aukštoje savitojoje varžoje ir  $0.32 \pm 0.02$  eV p-tipo medžiagoje. Jie atspindi skirtingas ypatybes V<sup>2-</sup>, V<sup>0</sup>, ir V<sup>2+</sup> krūvių būsenas, kurios yra dominuojančios kiekvienai iš Fermi lygmens padėčių atitinkamais atvejais.

Be to, kaip iliustruota (žr. 13 pav.) buvo nustatyta, kad procesai persikėlimas ir pagavimas į spąstus, gali taip pat būti priversti įvykti net jeigu optinis sužadinimas mažesnis negu 4.2 K, taip pat kaip prie jonizacijos, lydinės elektroninį spinduliavimą. Vakansija yra

labai trapus defektas, rodantis šiluminę rekombinacijos judėjimo stiprėjimą. Aukštesnėse temperatūrose, kur išsisklaidymas yra normaliai studijuojamas, visi įkrauti krūviai gali egzistuoti, kadangi vakansija pagaunama į spąstus ir išskiria šiluminiškai generuotus elektronus bei skylutes. Kiekvienas iš anksčiau minėtų procesų tuo pačiu laiku įvyks iki įvairių laipsnių. Vakansijos persikėlimo procesas yra labai sudėtingas, bet praktiniuose bandymuose turi paprastą rezultatą, kad įnašas jo persikėlimo barjero į aktyvacijos energiją aukštai temperatūrai šiluminiškai aktyvino išsisklaidymą, yra labai maži. Pagrindinis įnašas turi būti iš susidarymo energijos [7].

#### 6.4. Vakansijų sąveika su kitais defektais

(žr. 14 pav.) vaizduojama su papildomai izoliuota vakansija, pagautų vakansijų struktūra, taip pat kaip elektriniai lygmenys, kurie joms buvo nustatyti.

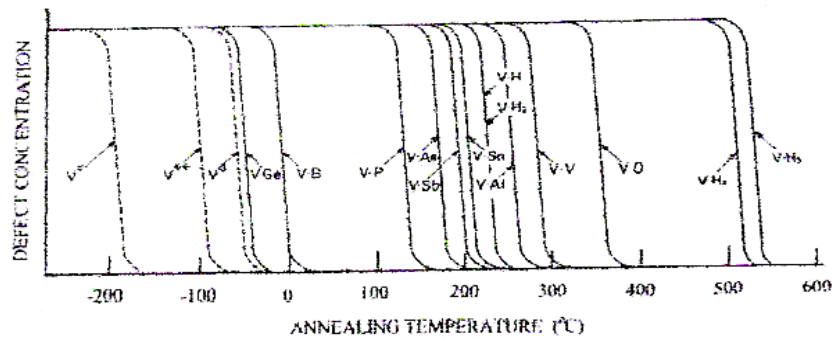


14 pav. Sužadintų vakansijų struktūra ir jų elektrinių lygmenų padėtys.

Kai pagautų į spąstus keičiančio Sn, Sn atomas pereina pusiaukelėje į vakansiją, gaminančią neutralią būseną, matome kad Sn atomas dvivakansijos centre, kaip iliustruota (žr. 14 pav. c). Tai viengubas ir dvigubas donoras, kuris dabar yra normaliam „teigiamame-U“ užpildyme. Tarpmazginis deguonis yra efektyvūs spąstai, judantys į vakansiją, kaip parodyta (žr. 14 pav. d), ir stipriai siejamas prie dviejų vakansijos kaimynų. Dviejų nestabilių ryšių išlikimas formuojasi į akceptorinį lygmenį  $E_c - 0.17$  eV. Pagautų į spąstus vakansijų keičiančios grupės - V atomai P, As ir Sb kuria pavienius akceptorinius lygmenis, pavaizduotus (žr. 14 pav. e), įvesdamos vieną akceptorinį lygmenį  $E_c - 0.43$ ,  $E_c - 0.47$ , ar  $E_c - 0.44$  eV atitinkamai. Divakansinė struktūra, rezultate poruojantis dviems vakansijoms atkaitinant vakansiją, parodyta (žr. 14 pav. f). Tai gali įkrauti atomą keturių krūvių būsenomis mazge,  $(VV)^+$ ,  $(VV)^0$ ,  $(VV)^-$  ir  $(VV)^{2-}$  priklausomai, ar yra vienas, du, trys ar keturi pagauti elektronai, į gerai atskirtą išlikimą dviejų nestabilių ryšių su lygmens padėtimis.

Ge - vakansijos poros atveju, elektrinės lygmenų padėtys nebuvo tiesiogiai išmatuotos. Tačiau, jo nestabili ryšio rekonstrukcija, parodyta (žr. 14 pav. g) ir (žr. 14 pav. h) atskleidžia vienintelę truputį sutrikdytą vakansiją ir jos bendrą elgesį Fermi lygmens atžvilgiu, o optinis sužadinimas atrodo kaip izoliuotos vakansijos. Lygmens padėtys nebuvo galutinai identifikuotos vakansijoms, pagautoms į aliuminio ar boro spąstus. Jų struktūra nustatyta su aliumininio atomais kaip artimiausiais kaimynais (žr. 14 pav. i) ir boro atomas kaip kitas artimiausias kaimynas (žr. 14 pav. j).

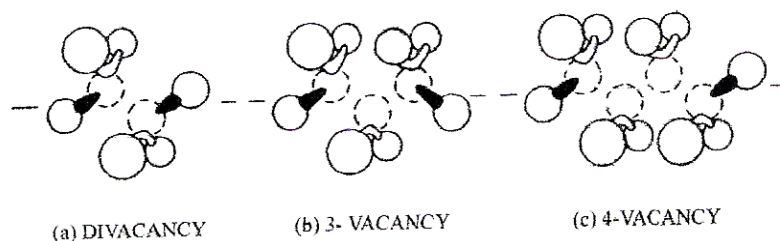
Parodyta taip pat (žr. 14 pav. l) ir (žr. 14 pav. k) yra viena vakansija, turinti savyje vieną ir du vandenilio atomus, kurie buvo taip pat identifikuoti EPR technikos. Sujungtas su turtinga įvairove vandenilio vietinių vibracinio būdo absorbcijos spektrų, laikyti į vandenilį įdiegtoje medžiagoje, buvo galima aptikti ir identifikuoti užbaigtus komplektus  $VH$ ,  $VH_2$ ,  $VH_3$  ir  $VH_4$ . Visi išskyrus  $VH_4$  turės nestabilius ryšius ir turi būti elektriškai aktyvūs. Jokia informacija dėl jų elektrinių lygmens padėčių nėra dar žinoma, bet siūlant jų struktūras yra spėjamos, kad elektrinės  $VH_2$  ypatybės bus panašios į  $VO$  ir panašiai,  $VH$  į  $VP$ .



**15 pav.** Vakansijos ir vakansijos - priemaišos poros schema, pakaitinus pavyzdėlį ~ 15 - 30 min (nekintant temperatūrai).

(žr. 15 pav.) Pavaizduotas vakansijos stabilumas bei kelios pirmų kartų vakansijų ir defektų poros pavaizduotos schematiškai, laikantis ~ 15-30 minučių intervalo kaitinant, prie pastovios temperatūros. Kiekvienos poros stabilumas atspindi jungties energiją tarp vakansijos ir jos partnerio, kuris savo ruožtu gali pagaminti partneriui padidintą vakansinį išsisklaidymą. Priešingai šis vakansijos įviliojimas į spąstus gali tarnauti, kad supainiotų pastangas ištraukti teisingą vakansijos judrumą iš tradicinių išsisklaidymo matmenų, kurie bando išmatuoti efektyvios vakansijos tėkmės per makroskopinius atstumus [6].

Vakansijos rezultatai buvo pasiūlyti, ir jų struktūra yra parodyta (žr. 16 pav.) Per 4 vakansijų kompleksai,  $\{110\}$  plokštuminė divakansinė struktūra. Manome, kad penktos vakansijos pridėjimas yra net neplanuotas. Divakansijoms ir trivakansijoms defektai su deguonimi, aprišantys įvairius atstatytus ryšius, buvo taip pat stebimi, siūlydami svarbų deguonies stabilizavimo vaidmenį, kaip vienos vakansijos deguonies poros (žr. 16 pav.) [6].



**16 pav.** Susidariusi divakansija, trivakansija ir tetravakansija.

## **7. Priemaišų superdifuzija, dalyvaujant vakansijoms**

### **7.1. Difuzija įtakojama vakansijų**

Du teoriniai metodai naudojami įvertinti vakansiją - šuolių dažnius ir aktyvacijos energijas dvigubam išsisklaidymui kristaliniuose kietuosiuose kūnuose yra dinaminiai metodai ir kvazicheminė teorija. Flyno dinaminis metodas taiko elastingumo teoriją difuzinei įtampai gardelės lygmenyje, tuo tarpu kvazicheminiai metodai suvienija aktyvacinę cheminę normos teoriją su statistiniu mechanizmu ir heurisniu kietos būsenos modeliu, gardelės vibracinės būsenos. Vėliau, masiniai skaičiavimo metodai davė naudos, imituojant užbaigtą molekulinę difuzijos dinamiką. Išrinktos dirbtinės medžiagų ypatybės, buvo tiksliai atkurtos, pasirenkant pasiūlytus tarpatominius potencialus. Apskaičiuota molekulinė dinamika palyginti apribotam atomų ar molekulių poaibiui (tūkstančiams, keliems milijonams) yra tada suderinta į makroskopinės sistemos kontinuumo ribines sąlygas, kad apribotų intensyvios skaičiuotinos srities dydį. Šiame skyriuje mes aprūpiname tam tikrą papildomą supratimą svarbių kietojo kūno principų pritaiktų teoriniams modeliams tiriant kinetinį elgesį vakansija įtakojamos difuzijos grynose medžiagose ir lydiniuose [8].

### **7.2. Dinaminė teorija**

Dinamiški modeliai tam, kad įvertintų aktyvacijos energiją vakansijos persikėlimui kristaluose priklauso nuo vietinių atominių įtemptų gardelių sąveikų skaičiavimo, kadangi vakansija ir atomo sklidimas bendrai keičia būsenas. Detalus dinaminis vakansijų – atomų šuolių modelis buvo plėtojamas FCC kristalams, Flyno. Flyno modelis bendrai turi kompleksinį pagrindą pilnai išplėtotu atveju, taigi čia aptarta tik tai jo sprendinių rezultatai ir instrukcijos. Skaitytojas, sudomintas užbaigtomis jo dinamiško kietojo kūno modelio detalėmis, yra padrąsintas studijuoti Flyno visapusę taškinių defektų monografiją kristaluose.

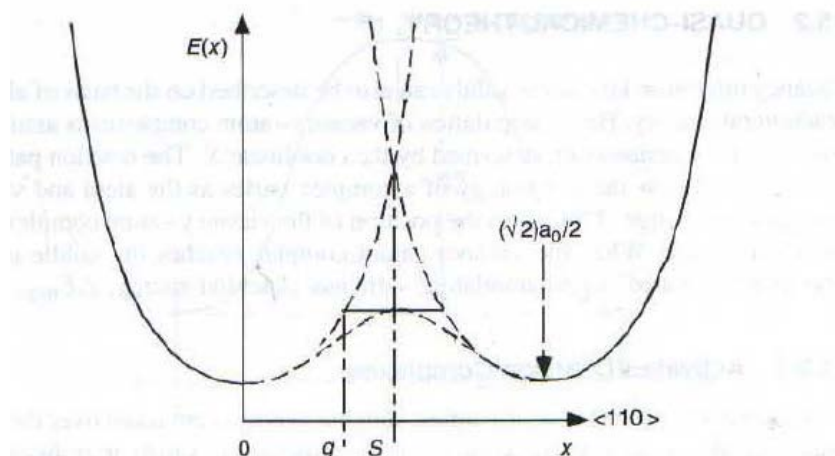


### 7.3. Flyno modelis

Flyno modelyje, manoma, kad harmoninis potencialas egzistuoja aplink kiekvieną gretimą pusiausvyros svyravimų būseną gardelėje. Tipinė pora tokių būsenų FCC kristale yra padėtyse  $x = 0$  ir  $x = a_0/\sqrt{2}$  - kiekviena būsena buvo perkelta išilgai  $\langle 110 \rangle$  šuolio krypties. Atomų - vakansijų šuolių dažnis  $\Gamma_v$  gali būti išreikštas paprasta forma, parodant proporcingumą su Debajaus gardelės svyravimo dažniu  $v_{\text{Debajaus}}$ . Debajaus dažnis įeina į šį modelį kaip efektyvių vibracinių dažnių vidurkių sužadintų atomų kiekis, vidutiniškai apskaičiuotas per kvantuotus elastingus modelius (fononus), sužadintus tarp ultražemo dažnio elastingos bangos iki optinio gardelės nutraukimo dažnio. Nutraukimo dažnis gardelių vibracijai, pasirodanti Debajaus specifinio karščio modelyje, atitinka vibracinės bangos dažnio maksimumą, nustatyto kristalo minimalaus ilgio masto, kuris yra gardelės išdėstymas tarpais. Vakansijų - atomų keitimo dažnis  $\Gamma_v$ , vis dėl to turi būti drastiškai sumažintas nuo Debajaus dažnio  $v_{\text{Debajaus}}$ , pritaikant trupmeninę koncentraciją, jog gretima gardelių sritis yra neužimta, ir kad atomo - vakansijos pora įgijo pakankamą kinetinę energiją ir momentą, leidžiantį apsikeisti vietomis. Flynas parodė, kad vibracinių gardelių Debajaus modelis, pakeistas kaip siūlyta, gali būti panaudotas, kad išreikštų vakansijos - atomo šuolio dažnį kaip

$$\Gamma_v = \left(\frac{3}{5}\right)^{\frac{1}{2}} v_{\text{Debajaus}} e^{-\frac{\langle c_{ij} \rangle \Omega \Delta^2}{kT}} \quad (7.3.1)$$

Kur elastingos energijos barjeras yra formuluojamas lygtimi (7.3.1), išreiškiant vidutiniu moduliu  $\langle c_{ij} \rangle$  ir vidutiniu intensyvumu  $\Omega$ , kurių abi yra medžiagos konstantos. Faktorius  $\Delta$  taip pat atsiranda eksponentinės lygties (7.3.1) rodiklyje, išreikšdamas kritiško pakeitimo santykio nuo pusiausvyros apytikriai apskaičiavimui, reikiamą pasiekti vakansijos - atomo šuoliui, būtent  $\Delta = q/S$ . 17 pav. Schematiškai apibrėžia pakeitimą  $q$  ir  $S$  išilgai  $\langle 110 \rangle$  šuolio kryptimi.



17 pav.

Šis paveikslėlis taip pat parodo, kad tarpatominio potencialo forma yra anharmoninė. Tai yra, potencialo energijos funkcija nukrypsta nuo parabolinio profilio šalia balno taško, ir tampa W formos pakeitimams didesniems nei  $q$ . Balno taškas  $S$  vakansijų FCC kristaluose yra apytikslis, pasirenkant perkėlimą iš pusiausvyros  $S = \sqrt{2} \frac{a_0}{4}$ , kur  $a_0$  yra gardelės parametras.

Dydis  $\langle c_{ij} \rangle$  lygtyje (7.3.1) yra efektyvi elastinga konstanta, apytikriai apibrėžianti energiją eksponentinėje trukmėje, aprašančioje laisvą elastingą migracijos energijos barjerą vakansijos  $\langle 110 \rangle$  srityje. Izotropiniam FCC kristalui ši elastinga konstanta gali būti apskaičiuojama

$$\langle c_{ij} \rangle = \frac{15\mu(\lambda + 2\mu)}{2(2\lambda + 7\mu)}. \quad (7.3.2.)$$

Kur  $\mu$  ir  $\lambda$  yra Laimo elastingos konstantos kietajam kūnui. Tikri FCC kristalai, žinoma, yra paprastai elastingai anizotropiniai, tokiu būdu ekvivalentiškas efektyvus elastingas laikymasis, gali būti apibrėžtas, arba kitaip naudojant pavienio – kristalo elastingus koeficientus  $c_{ij}$

$$\frac{1}{\bar{e}} \approx \frac{2}{15} \left( \frac{3}{c_{11}} + \frac{2}{c_{11} - c_{12}} + \frac{1}{c_{44}} \right). \quad (7.3.3.)$$

Aktyvacijos energija vakansijos persikėlimui buvo apskaičiuota keliems FCC metalams, naudojant pavienio – kristalo duomenis tam, kad įvertintų  $c$ . Lentelė 1 palygina vakansijos persikėlimo energijas, laikytas eksperimentiškai iškeltoje temperatūroje, keliose bendrose FCC medžiagose su apskaičiuotais nuo Flynno dinamiškos atomo - vakansijos keitimo teorijos duomenimis.

FCC Metal	$E_{mig}$ (calc) [eV]	$E_{mig}$ (exp) [eV]
Cu	0.84	0.80–1.1
Ag	0.83	0.83–0.88
Au	0.82	0.68–0.87
Ni	1.42	1.25–1.50
Al	0.83	0.40–0.65
Pb	0.48	0.56

**1 lentelė**

Palyginimas tarp Flyno teorijos ir bandymo yra stebėtinai geras, atsižvelgiant į ekstremalų paprastumą, apibūdinantį vakansiją – gardelę keitimo atveju tikruose FCC kristaluose per linijinę elastingą sąveiką [8].

#### **7.4. Kvazicheminė teorija**

Vakansijų migracijų kinetika kietuose kūnuose gali būti apibrėžta absoliutaus reakcijos greičio pagrindu. Čia vakansijos – atomo kompleksų visuma praneša išilgai reakcijos kelią, apibūdintą koordinate  $X$ . Reakcijos kelias yra abstrakcija to, kaip laisva komplekso energija keičiasi, kadangi atomas ir vakansija bando apsikeisti.  $X^*$  pažymi padėtį vakansijos – atomo komplekso palei jo reakcijos kelią. Kai vakansijos - atomo kompleksas pasiekia balno plokštumą, jis tampa „aktyvuotu“, kaupiant pakankamą potencinę energiją  $\Delta E_{mig}$ .

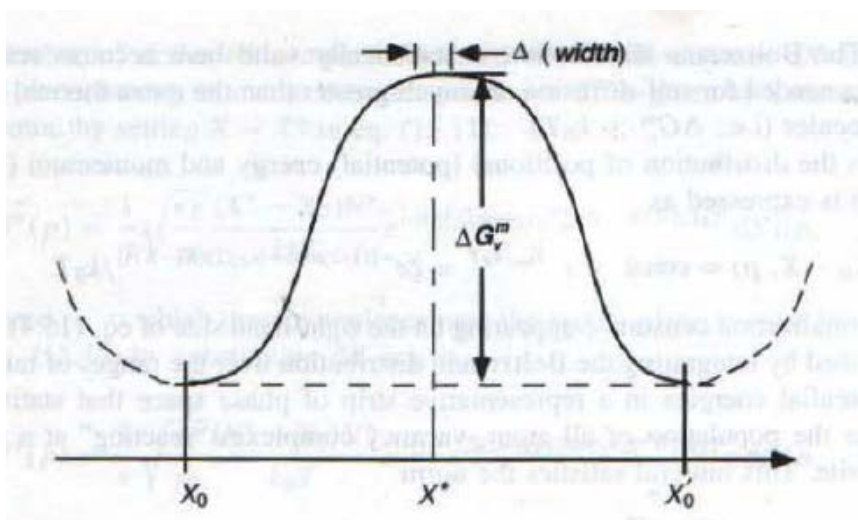
#### **7.5. Aktyvuotų atomų vakansijų kompleksai**

Naudojantis statistinės mechanikos principais, tinkami vidurkiai yra paimti per dalijimą momentų atomo - vakansijos kompleksų, kurie gali būti panaudoti, kad apibūdinti apytikrius apskaičiavimus keičiamą dažnį ir savidifuzijos koeficientą. Būti laikytas aktyvuotu kompleksu, leidžiant jo perėjimą per balno tašką  $X^*$ , ir šuolio baigimas į naują pusiausvyros padėtį, atomas ( $m$  masės) ir jos (gretima) vakansija turi pasiekti momentą,  $p = mv$ , tinkamai nukreiptas palei priekinį reakcijos kelią, ir tuo pačiu metu įgyti potencinę energiją,

$E_{mig} = \frac{1}{2} \kappa_E (X^* - X_0)^2$ . Momentas, ar greitis, nustato normą pasažo kompleksų per balno plokštumos barjerą. Potencinė komplekso energija yra išreikšta per harmoninį apytikslį skaičių, naudojant atominį "spyruokliškumo"(elastinį) ar jėgos koeficientą  $\kappa_E$ .

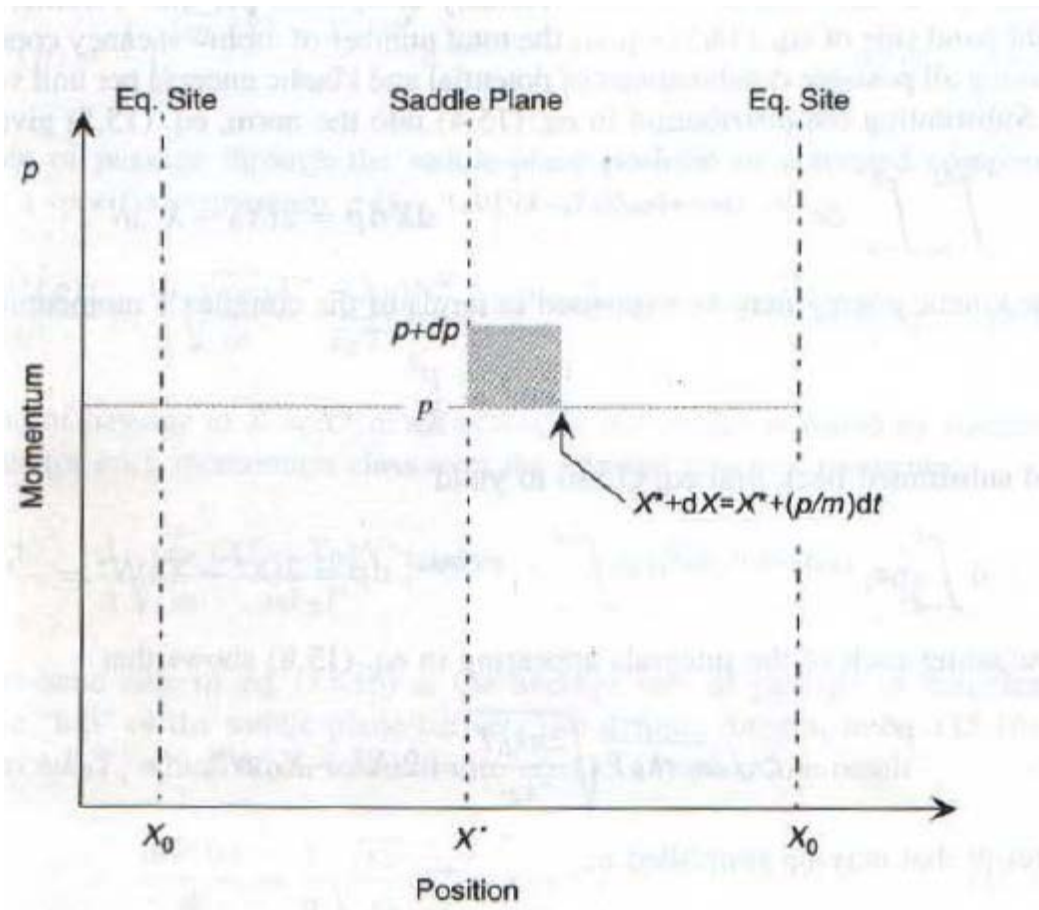
## 7.6. Energijos momento fazinė erdvė

Momento ir potencinės energijos pasiskirstymui, atomo – vakansijos kompleksams, paeinantiems vienmatį reakcijos kelią, gali būti išreikšta statistine pasiskirstymo funkcija  $E(X_0 - X, p)$ , dvimatėje fazinėje erdvėje. Fazinė erdvė gali būti panaudota ganėtinai plačiai, kad išreikštų pusiausvyro (ar labiausiai galimo) pasiskirstymo momentus ir energijas molekulių visumoje, ar šiuo atveju, atomų – vakansijų poroms. 18 paveikslėlis vaizduoja reakcijos susidūrimų kelią, kai kompleksas bando šokinėti iš vienos pusiausvyros gardelės padėties, per balno plokštumą, į kitą pusiausvyros padėtį [8].



18 pav.

19 paveikslėlis rodo jungtinę tokių kompleksų fazinę erdvę.



19 pav.

Kiekviena koordinatų pora dvimatėje fazinėje erdvėje atvaizduoja atomo – vakansijos kompleksų, momentus ir potencines energijas, kaip pasiskirstymo funkcijos  $E(X_0 - X, p)$  projekcijos paviršiaus plote. Pasiskirstymas  $E(X_0 - X, p)$  apjungia statistinius koncentracijos ar kompleksų tankio skaičiavimus, su pilnutinėmis energijomis (kinetinė plus potencinė) pateiktomis projekcija  $(p, X)$ . Kompleksai iš principo gali užimti bet kurią poziciją tarp gardelės pusiausvyros padėčių,  $X = X_0$ , kur jo potencinė energija susijusi su gardelės energijos artėjimu prie nulio, taigi egzistuoja tikrai kinetinė energija, ir balno plokštuma,  $X = X_0$  kur kompleksas įgijo aktyvacijos energiją. Bet kokiai temperatūrai  $T$ , momenų ir padėčių pasiskirstymas, atomo – vakansijos kompleksams gali būti priskirti Bolcmano pasiskirstymui.

Bolcmano pasiskirstymas čia statistiškai galioja, nes energijos reikalingos savidifuzijai yra daug didesnės negu molekulių šiluminės energijos reikšmė ( $\Delta G_v^m \gg kT$ ).

Potencinės ir kinetinės energijos pasiskirstymas gali būti išreikštas kaip:

$$E(X_0 - X, p) = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_{tot}}{kT}} = \zeta e^{-\frac{[(1/2)mv^2 + (\kappa_E/2)(X_0 - X)^2]}{kT}}. \quad (7.6.1)$$

Normalizacijos konstanta  $\zeta$  atsirandanti dešinėje lygties pusėje gali būti nustatyta integruojant Bolcmano pasiskirstymą per kinetinės ir potencinės energijos ribas atstovaujančioje fazinės erdvės juostoje, kuri statistiškai apima visus populiacijos atomus - vakansija kompleksus, „reaguojančius“ tipinėje gardelės srityje. Šis integralas patenkina reikalavimą

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-X^*}^{X^*} E(X_0 - X, p) dX dp = 2(X_0 - X^*)N^*, \quad (7.6.2)$$

čia  $N^*$  atomų – vakansijų kompleksų skaičius vienetiniame tūryje, taip dešinė lygties (7.6.2) pusė lygina atomo – vakansijos kompleksų bendrą skaičių (turėti visas galimas potencinės ir kinetinės energijos kombinacijas) vienetiniame tūryje. Įstatę (7.6.1) į (7.6.2) gauname:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-X^*}^{X^*} \zeta e^{-\frac{[(1/2)mv^2 + (\kappa_E/2)(X_0 - X)^2]}{kT}} dX dp = 2(X_0 - X^*)N^* \quad (7.6.3)$$

Kinetinė energija gali būti išreikšta per momentą  $p$

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}. \quad (7.6.4)$$

Įstatę į (7.6.3) lygtį, ir įskaitę anharmoninius svyravimus  $\frac{r}{3}(X_0 - X)^3$  gauname tokią išraišką:

$$\zeta \int_{-X^*}^{X^*} e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X)^3}{2kT}} dX \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp = 2(X^* - X_0)N^*. \quad (7.6.5)$$

Atlikus pertvarkymus ir suskaičiavus integralus gauname

$$\zeta \left( \sqrt{\frac{2\pi kT}{\kappa_E}} + \frac{r}{6\kappa_E} \left( (X_0 - X^*)^2 e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2}{2kT}} - (X_0 + X^*)^2 e^{-\frac{\kappa_E(X_0 + X^*)^2}{2kT}} \right) - \left( \frac{rkT}{3\kappa_E^2} \left( e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2}{2kT}} - e^{-\frac{\kappa_E(X_0 + X^*)^2}{2kT}} \right) \right) \right) \sqrt{2m\pi kT} = 2(X^* - X_0)N^*, \quad (7.6.6)$$

kad supaprastintume gauta reiškinį įsivedame pažymėjimus ir atliekame pertvarkymus

$$Anh = \frac{r}{6\kappa_E} \left( (X_0 - X^*)^2 e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2}{2kT}} - (X_0 + X^*)^2 e^{-\frac{\kappa_E(X_0 + X^*)^2}{2kT}} \right) - \left( \frac{rkT}{3\kappa_E^2} \left( e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2}{2kT}} - e^{-\frac{\kappa_E(X_0 + X^*)^2}{2kT}} \right) \right),$$

$$\zeta \left( \sqrt{\frac{2\pi kT}{\kappa_E}} + Anh \right) \sqrt{2m\pi kT} = 2(X^* - X_0)N^*,$$

$$\zeta = \frac{2(X^* - X_0)N^*}{2\pi kT \sqrt{\frac{m}{\kappa_E}} + Anh \sqrt{2m\pi kT}}. \quad (7.6.7)$$

Pasiskirstymo funkcija fazinėje erdvėje atomo – vakansijos kompleksams gali būti išreikšta kaip

$$E(X_0 - X, p) = \zeta e^{-\frac{\left[ \left( \frac{p^2}{2m} \right) + (\kappa_E/2)(X_0 - X)^2 \right]}{kT}}. \quad (7.6.8)$$

Aktyvintų kompleksų skaičius esantis mažu atstumu  $dX$  nuo balno plokštumos, turintis momentus tarp  $p$  ir  $p + dp$  yra duotas antro laipsnio diferencialu, nustatydamas  $X = X^*$  (7.6.8) lygtyje:

$$d^2 N^*(p) = \zeta e^{-\frac{\left( \frac{p^2}{2m} \right) + \left( \frac{\kappa_E}{2} \right) (X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3} (X_0 - X^*)^3}{kT}} dX dp. \quad (7.6.9)$$

Greitis  $v$ , kompleksų per balno plokštumą, gali būti įvestas į (1.9) lygtį sekančiai  $dX = v dt$ ,

$$d^2 N^*(p) = \zeta e^{-\frac{\left( \frac{p^2}{2m} \right) + \left( \frac{\kappa_E}{2} \right) (X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3} (X_0 - X^*)^3}{kT}} v dt dp. \quad (7.6.10)$$

jei ryšys tarp greičio ir momento aktyvintų kompleksų,  $v = p/m$ , yra įvestas į (7.6.10) lygtį, tai duoda išraišką

$$d^2N^*(p) = \zeta e^{-\frac{\left(\frac{p^2}{2m}\right) + \left(\frac{\kappa_E}{2}\right)(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{kT}} \frac{p}{m} dp dt. \quad (7.6.11)$$

Aktyvių kompleksų perėjimo per balno plokštumą sparta, turinčių specifinį momentą  $p$ , yra

$$\frac{d(dN^*(p))}{dt} = \zeta e^{-\frac{\left(\frac{p^2}{2m}\right) + \left(\frac{\kappa_E}{2}\right)(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{kT}} \frac{p}{m} dp. \quad (7.6.12)$$

Galime perrašyti sekančiai:

$$\frac{dN^* \langle v \rangle}{dt} = \zeta \frac{1}{m} e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p dp. \quad (7.6.13)$$

Integralas  $\int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p dp$  yra lygus  $mkT$  įstačius į lygtį gauname:

$$\frac{dN^* \langle v \rangle}{dt} = \zeta \cdot e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} kT. \quad (7.6.14)$$

Įstatome  $\zeta$  reikšmę

$$\frac{dN^* \langle v \rangle}{dt} = \frac{2(X^* - X_0)N^*}{2\pi kT \sqrt{\frac{m}{\kappa_E} + \text{Anh} \sqrt{2m\pi kT}}} \cdot e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} kT. \quad (7.6.15)$$

Padalinus lygties puses iš viso kompleksų atomas – vakansija skaičiaus tūrio vienetė,  $2(X^* - X_0)N^*$ , gauname absoliutų reakcijos greitį, tos dalies kompleksų kurie aktyvuojasi ir pereina per balno plokštumą.



$$\frac{df^*}{dt} = \frac{1}{2\pi kT \sqrt{\frac{m}{\kappa_E} + A\hbar\sqrt{2m\pi kT}}} \cdot e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} kT. \quad (7.6.16)$$

Kuris formaliai identišką sėkmingam atomo – vakansijos pasikeitimų dažniui  $\Gamma_v$ :

$$\Gamma_v = \frac{1}{2\pi kT \sqrt{\frac{m}{\kappa_E} + A\hbar\sqrt{2m\pi kT}}} \cdot e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} kT. \quad (7.6.17)$$

## 8. Superdifuzijos eksperimentiniai matavimai

Atomo – vakansijos šuolių dažnius silicio kristale, rasime pasinaudodami (7.6.17) formule.

$$\Gamma_v = \frac{1}{2\pi kT \sqrt{\frac{m}{\kappa_E} + Anh\sqrt{2m\pi kT}}} \cdot e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} \cdot kT,$$

$$Anh = \frac{r}{6\kappa_E} \left( (X_0 - X^*)^2 e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2}{2kT}} - (X_0 + X^*)^2 e^{-\frac{\kappa_E(X_0 + X^*)^2}{2kT}} \right) - \left( \frac{rkT}{3\kappa_E^2} \left( e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2}{2kT}} - e^{-\frac{\kappa_E(X_0 + X^*)^2}{2kT}} \right) \right).$$

Įsivedę temperatūrinę funkciją  $T(t) = -\frac{1}{b \ln(z)}$  ir atlikę pertvarkymus gauname:

$$\Gamma_v = \left( \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\kappa_E}{m}} z^{\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2 b}{2k}} \right) \left( \frac{b \ln(z) + \sqrt{\frac{b \ln(z)}{\kappa_E}}}{2k + Anh\pi^{-1} \sqrt{2\pi k}} z^{\frac{r(X_0 - X^*)^3 b}{6k}} \left( -\frac{k}{b \ln(z)} \right) \right).$$

Parametrą  $b$  galime išsireikšti per sužadavimo parametrą  $\alpha$ ,  $b = \frac{k(\alpha - 1)}{E}$  gautą  $b$  išraišką įvedame į

lygtį:

$$\Gamma_v = \left( \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\kappa_E}{m}} z^{\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2 (\alpha - 1)}{2E}} \right) \left( \frac{(\alpha - 1) \ln(z) + \sqrt{\frac{k(\alpha - 1) \ln(z)}{E\kappa_E}}}{2E + Anh\pi^{-1} \sqrt{2\pi k}} z^{\frac{r(X_0 - X^*)^3 b}{6k}} \left( \frac{E}{(\alpha - 1) \ln(z)} \right) \right);$$

*Anh* nariui taip pat atliekame tuos pačius pertvarkymus:

$$Anh = \frac{r}{6\kappa_E} \left( (X_0 - X^*)^2 z^{\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2(\alpha-1)}{2E}} - (X_0 + X^*)^2 z^{\frac{\kappa_E(X_0 + X^*)^2(\alpha-1)}{2E}} \right) - \left( \frac{rE}{3\kappa_E^2(\alpha-1)\ln(z)} \left( z^{\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2(\alpha-1)}{2E}} - z^{\frac{\kappa_E(X_0 + X^*)^2(\alpha-1)}{2E}} \right) \right)$$

Žinant sąryšį tarp šuolio dažnio [9] ir difuzijos, galime sumodeliuoti superdifuzijos procesą, sužadintai minkšta rentgeno spinduliuote *Si* kristalinei gardelei.

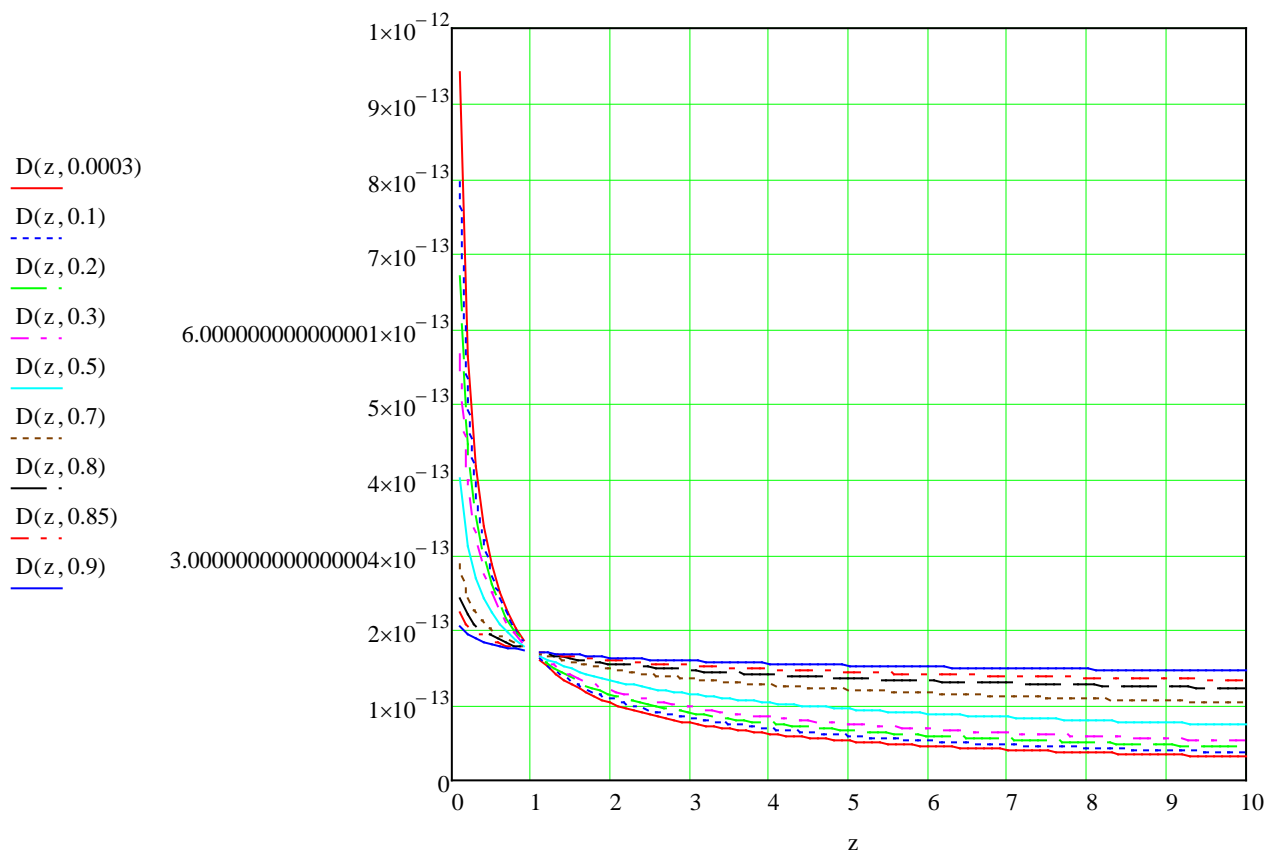
$$D = \frac{1}{2} a^2 \Gamma_\nu e^{-\frac{E_{mig} - E_r}{kT}};$$

$E_{mig} = 1,37 eV = 2,195 \cdot 10^{-19} J$  vakansijų migracinė energija; [8]

$E_r$  - sužadintų vakansijų relaksacijos metu išskirta energija; (žr. 12 pav.)

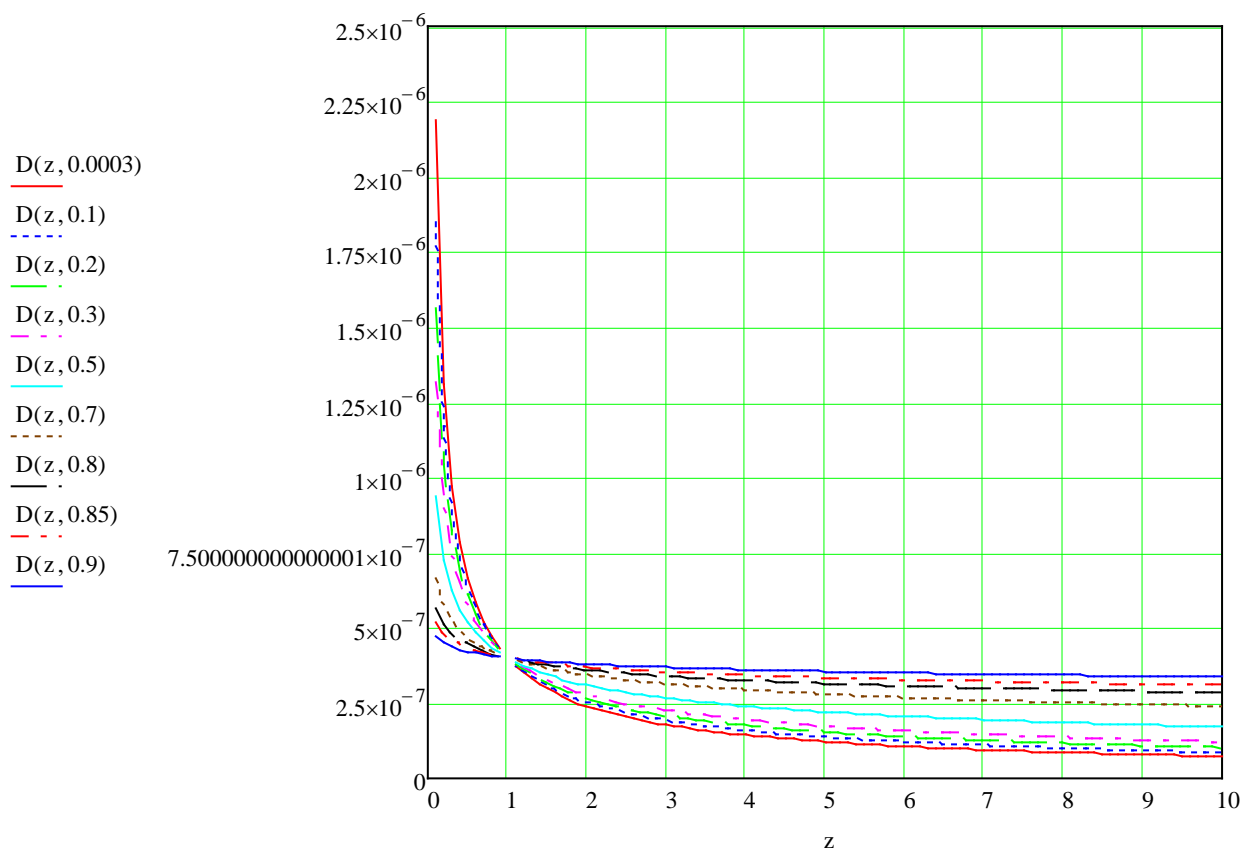
$a = 5,43 \cdot 10^{-10} m$  silicio kristalo gardelės konstanta;

Pasinaudojus šuolio dažnio ir difuzijos sąryšiu, galime nubrėžti superdifuzijos priklausomybės grafikus nuo gyvavimo trukmės skaičiaus  $z$ ,  $\alpha$ .  $z = \frac{t}{t_0}$  čia  $t$  – laikas, o  $t_0$  – sužadinimo gyvavimo trukmė.



**20 pav.**

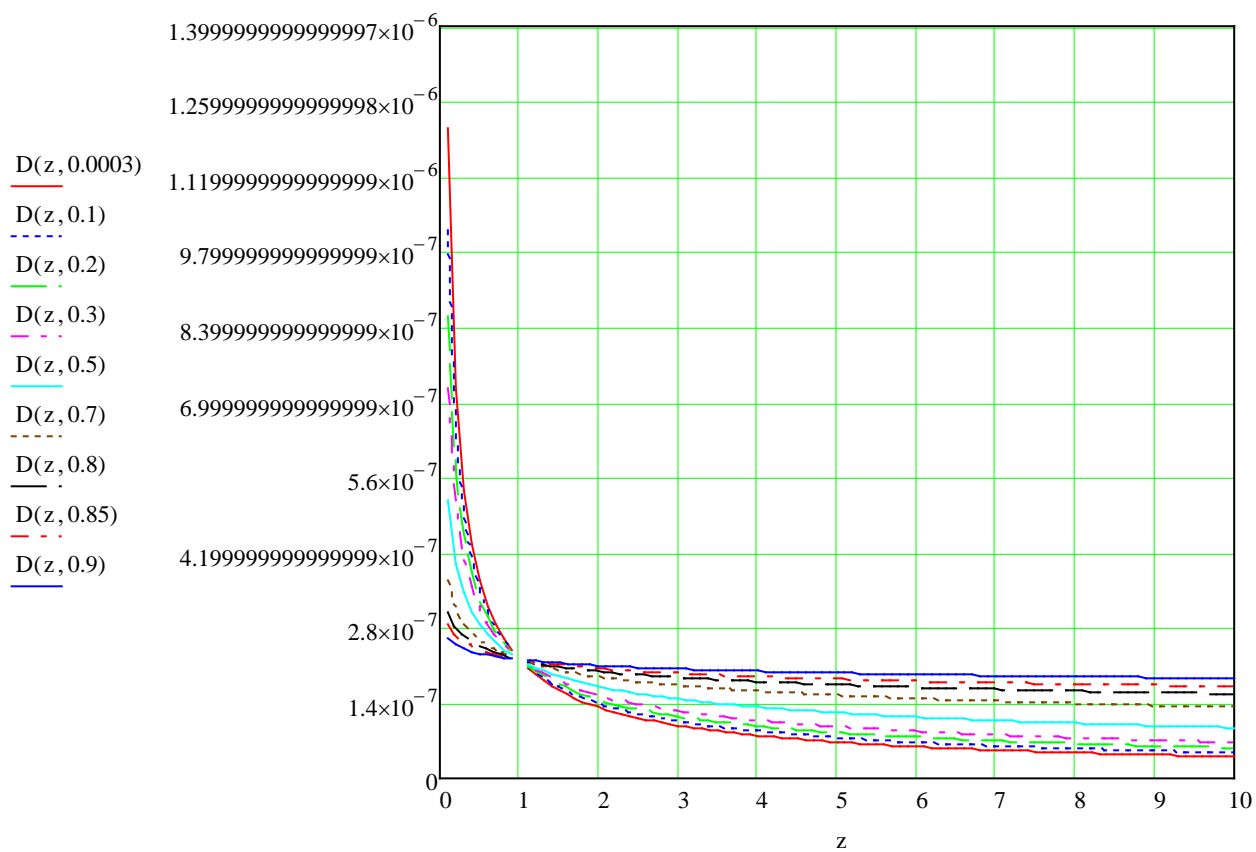
Gardelės relaksacijos metu vakansijos  $V^{++}$  išskirta energija  $E_r = 2,2428 \cdot 10^{-20} J$  Y ašyje atidėtos difuzijos koeficiento  $D(\frac{cm^2}{s})$  reikšmės, priklauso nuo X ašyje atidėtos sužadintos būsenos gyvavimo trukmės  $z$ .



**21 pav.**

Gardelės relaksacijos metu vakansijos  $V^+$  išskirta energija  $E_r = 8,1702 \cdot 10^{-20} J$ .

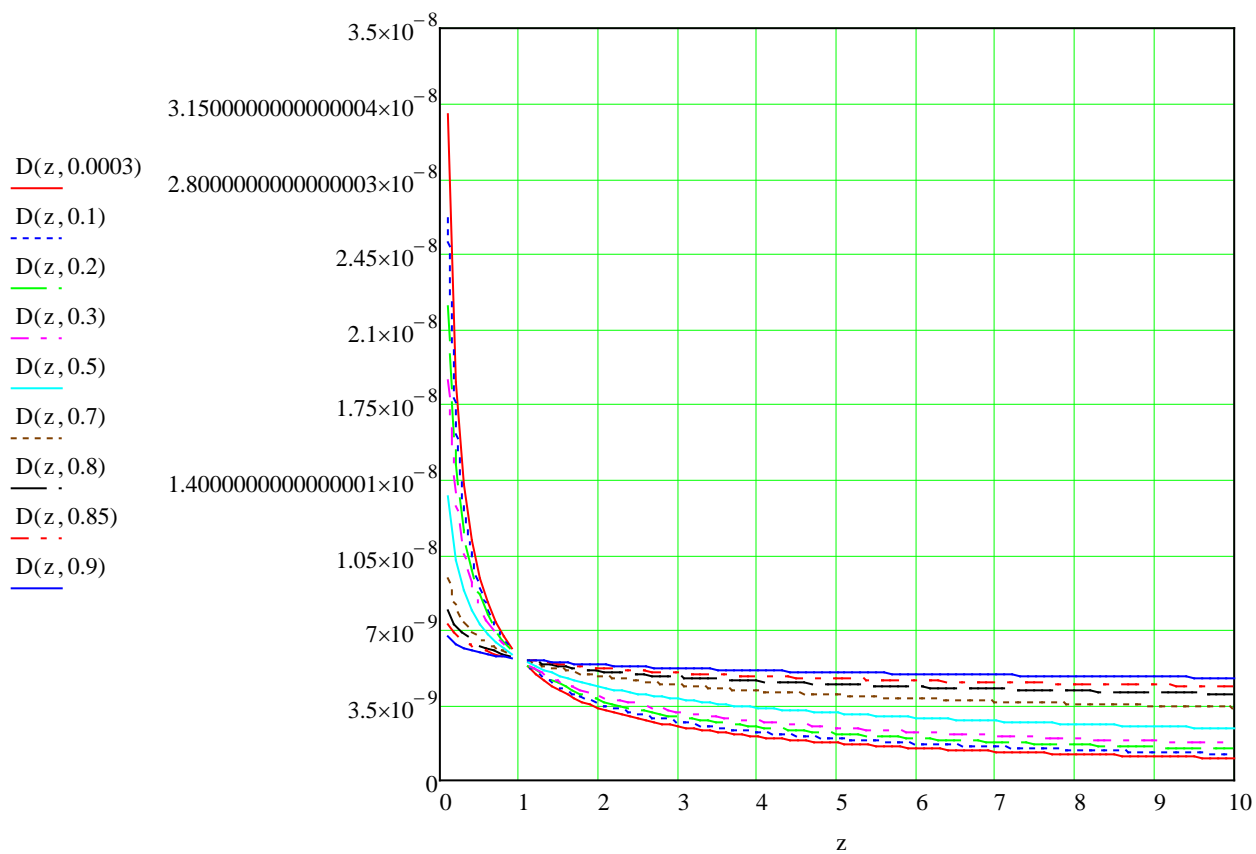
Y ašyje atidėtos difuzijos koeficiento  $D(\frac{cm^2}{s})$  reikšmės, priklauso nuo X ašyje atidėtos sužadintos būsenos gyvavimo trukmės  $z$ .



22 pav.

Relaksacijos metu vakansijos  $V^0$  išskirta energija  $E_r = 7,9299 \cdot 10^{-20} J$

Y ašyje atidėtos difuzijos koeficiento  $D(\frac{cm^2}{s})$  reikšmės, priklauso nuo X ašyje atidėtos sužadintos būsenos gyvavimo trukmės z.



**23 pav.**

Relaksacijos metu vakansijos  $V^-$  išskirta energija  $E_r = 6,4481 \cdot 10^{-20} J$

Y ašyje atidėtos difuzijos koeficiento  $D(\frac{cm^2}{s})$  reikšmės, priklauso nuo X ašyje atidėtos sužadintos būsenos gyvavimo trukmės  $z$ .

## 9. Boro ir fosforo superdifuzija silicio kristale

Greita terminė Indžio difuzija *p* tipo *HgCdTe/CdTe* kristale sužadintame gyvsidabrio - halogeninės lempos ultravioletinių spindulių 4,14 eV fotonais buvo eksperimentiškai atrasta ir paskelbta darbe [9]. Naudojant SIMS prietaisą buvo išmatuoti greitos difuzijos profiliai prie 120 C, 150 C, 180 C temperatūros, kurių gradientai pastovūs. O nuo temperatūros priklauso tik greitoje difuzijoje, dalyvaujančių indžio atomų dalis. Kadangi ši dalis sudarė atitinkamai nuo  $10^{-4}$  iki  $10^{-3}$  paviršinės indžio atomų koncentracijos tai, neatsižvelgiant, kad greitoje difuzijoje dalyvaujantys atomai per 30 ~ 40 s laiką pasiekia gylį, didesnį už 12  $\mu\text{m}$ , jokio praktinio pritaikymo atrastam reiškiniai nerasta. Tačiau gauti rezultatai turi teorinę reikšmę, nes šiuo atveju buvo parodyta galimybė inicijuoti superdifuziją naudojant fotoninę spinduliuotę.

Dalelių srautų inicijuota superdifuzija gali būti realizuojama įterpiant priemaišas  $0.750 \div 7 \text{ MeV}$  elektronais ir lėtais neutronais. Yra teoriškai išnagrinėta galimybė realizuoti superdifuziją, panaudojant teigiamų ir neigiamų greitų dalelių srautus, nukreiptus pagal kristalo kristalografines ašis arba plokštumas. Gaunamas anomaliai gilus priemaišų įsiskverbimas. Visais šiais atvejais priemaišų įterpimą komplikuoja būtinybė turėti elektronų greitintuvą arba neutronų šaltinį. Pastarieji superdifuzijos atvejai tik dalinai gali būti laikomi difuzija, nes jie yra susiję su atomų išmušimu iš kristalinės gardelės elektronų arba neutronų srauto kryptimi, kuriame pavyzdžiui elektronų srauto atveju dalyvauja iki 3 % Si atomų. Naudojant elektronų srauto inicijuotą superdifuziją yra pagaminti eksperimentiniai diodai, įterpiant fosforą į boro prisodrintą kristalinį silicį, kambario temperatūroje. Kad išvengtume kristalo paviršiaus ardymo, švitinama trijų kristalinio *Si* plokštelių struktūra, kur vidurinį sluoksnį sudaro *P* prisodrintas sluoksnis o išorinius sluoksnius *p* tipo 0.525 mm storio plokštelė. Naudojant neutronų pluoštelių priemaišų įterpimui, buvo pagaminti saulės elementai. Tačiau dalelių srautų inicijuotos superdifuzijos taikymai gaminant elektronikos gaminius kol kas yra tik eksperimentinio pobūdžio. Be to naudojant užkrautų dalelių srautus atsiranda papildomų sunkumų. Kadangi užkrautos dalelės sąveikoja su silicio kristalu atsiranda didelis defektų kiekis ir net kristalo paviršiuje gali susidaryti amorfinis sluoksnis.

Grindžiant priemaišų superdifuzijos reiškinį kristalo tūryje teoriniu modeliu, atrastos labai greitai difunduojančios kambario temperatūroje nepusiausviro vakansijos,



gyvuojančios daugiau kaip 1.5 val., generuotos minkšta rentgeno spinduliuote **Si** kristale [11]. Šis išradimas skirtas mikroelektroelektronikoje giliam priemaišų įterpimui į silicij atliekant antrą difuzijos stadiją mikroschemų gamybos procese, realizuojant labai greitą priemaišų difuziją Si kristale kambario ir neaukštose temperatūrose.

Išradimo teorinę dalį sudaro prof. A.J. Janavičiaus įvesta netiesinė difuzijos lygtis [12].

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{d}{dx} N \right), \quad (8.1)$$

kurios sprendiniai buvo naudojami eksperimentiniams rezultatams apdoroti ir interpretuoti. Baigtiniu greičiu vykstančią difuziją apibrėžia proporcingas priemaišų koncentracijai [12] difuzijos koeficientas

$$D = D_n N, \quad D_n = \frac{D_0}{N_s} \exp[-E/kT], \quad (8.2)$$

čia  $N_s$  yra priemaišų koncentracija kristalo paviršiuje,  $D_0$  - priešeksponentinis daugiklis, o  $E$  yra aktyvacijos energija.

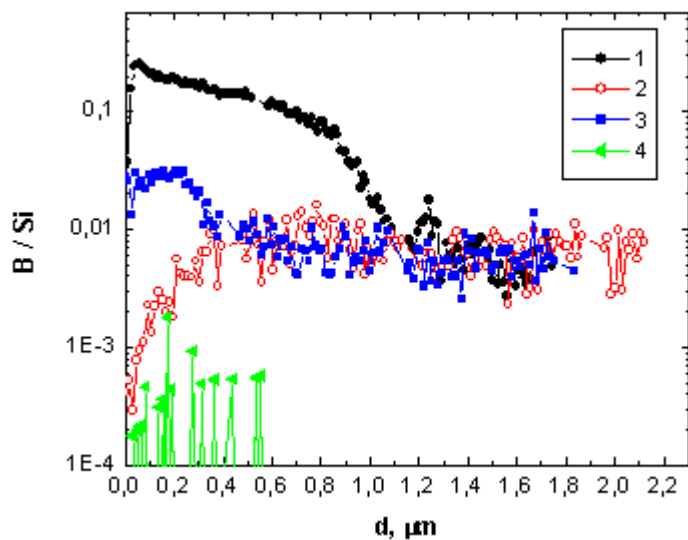
Netiesinės lygtys (8.1) ir (8.2) gali nusakyti difuziją sužadintose dviejų lygmenų sistemose, įsivedus temperatūrinę funkciją  $T(t)$ . Labai svarbu kad temperatūros funkcija tenkina Bolcmano statistikos sąlygas, aprašant užpildymo tikimybių  $\omega(E_2)$  ir  $\omega(E_1)$  santykį dviejų lygmenų  $E_2$  ir  $E_1$  sistemoje ir šiuo atveju gali būti panaudoti aprašyti difuzijai, kai visi atomai, dalyvaujantys difuzijos procese pradiniu laiko momentu, yra sužadintoje būsenoje  $E_2$  arba jie difunduoja sužadintamoje sistemoje. Tuomet pasinaudojus gautu netiesinės difuzijos lygties (8.1) sprendiniu, randame maksimalų difunduojančių priemaišų įsiskverbimo į kristalą gylį

$$x_0 = 1.616 \sqrt{Dt}, \quad D = \frac{D_s}{\alpha}, \quad (8.3)$$

kuris kaip ir difuzijos koeficientas  $D$  sužadintose sistemose priklauso nuo sužadinimo parametro  $\alpha$ . Vykstant difuzijai sužadintose sistemose, kai  $\alpha \rightarrow 0$  galime superdifuziją realizuoti, kuomet priemaišų arba vakansijų maksimalaus įsiskverbimo gylis per baigtinę difuzijos trukmę artėja į begalybę. Savaiame suprantama, tai tik tam tikra idealizacija. Labai

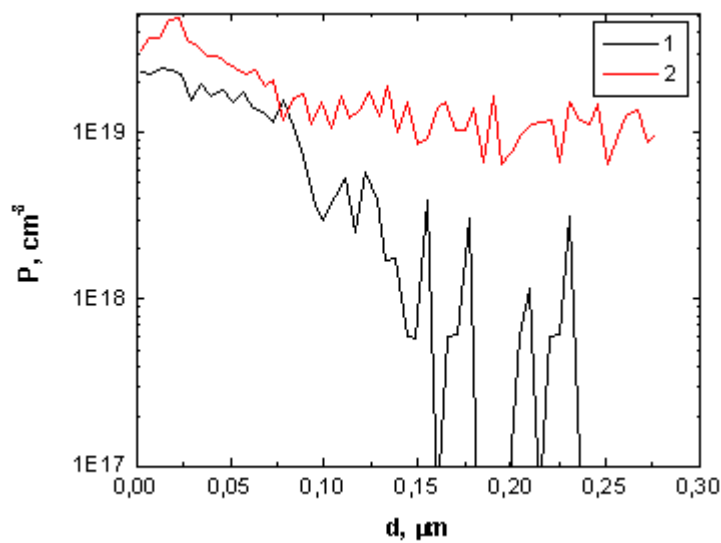
greitos vakansijų difuzijos rentgeno spinduliais sužadintuose *Si* kristaluose atveju [11-14] gauta  $\alpha \approx 10^{-5}$ . Labai greitai indžio difuzijai, kai indžio atomų difuzijos koeficientas 180 C temperatūroje yra  $1.44 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s}$ , ultravioletiniais spinduliais sužadintame HgCDTe kristale, gavome  $\alpha \approx 10^{-4}$ . Visais šiais atvejais turime su Brauno judėjimu susijusią difuziją, kuriai vykstant maksimalus vakansijų arba priemaišų įsiskverbimo gylis yra tiesiai proporcingas  $\sqrt{Dt}$ , nes Brauno dalelių vidutinis kvadratinis nuokrypis nesužadintose sistemose vienmačiu atveju yra  $\sqrt{2D_s t}$ . Klasikiniu Fiko dėsnio pagrįsta tiesinė difuzijos lygtis aprašo tik lėtą difuziją ir neaprašo priemaišų pasiskirstymo dideliuose atstumuose [12]. Todėl klasikinė tiesinė difuzijos lygtis ir negali paaiškinti superdifuzijos reiškinio sužadintose sistemose, tuo tarpu netiesinė difuzijos lygtis (8.1) tiksliau aprašo difuzijos eksperimentus už klasikinę tiesinę difuzijos lygtį.

Mes įvykdėme šalutinio jono masės spektroskopiją (SIMS) (Cameca Riber System MIQ 156), kad gautume koncentraciją, *P* ir *B* atomų profilius *Si* kristale kaip funkcijos gylio nuo *Si* paviršiaus. Rezultatus parodo 24 ir 25 paveikslėliai. SIMS matmenys buvo įvykdyti, naudojant pirminį (Ar +) joną su 5 keV energijos spinduliu. Kalibruoti standartai yra svarbūs tiksliams SIMS matavimams. Laiko iki įsiskverbimo gylio pakeitimas buvo padarytas po gylio analizės. Kita instrumentuotės efektas, kuris komplikuoja SIMS analizę, yra efekto riba. Norint gauti gerą gylio analizę, svarbu, kad tik signalas nuo pagrindo dalies buvo analizuojamas. Naudojant elektroninį šalutinio jono signalą ar lėšio sistemos perėjimą, galima aptikti tik jonus nuo centrinės dalies. Gylio masto tikslumas gali būti tik apytiksliai 15 %.



24 pav.

B ir Si santykis išmatuotas SIMS ir pateiktas grafiškai: 1 – B po termodifuzijos, 2 - po 5 val. švitinimo ( Cr anodas, režimas- 9 kV, 23 mA), 3 - nušlifavus 0.4 μm, 4 - kontroliniame pavyzdelyje.



25 pav.

P koncentracija išmatuota SIMS ir pateikta grafiškai. 1 – pavyzdėlis po termodifuzijos, 2 - po 5 val. švitinimo.

Ožė procesas p-tipo silicyje šiuo atveju gali sukurti tikrai teigiamai įkrautas vakansijas  $V^+$ ,  $V^{++}$  su energijos lygmenimis silicio grupės tarpe, šalia valentingumo grupės. Rezultate elektronų perėjimo nuo valentingumo grupės į teigiamas vakansijas, jų kriviai tampa neigiami, ir vakansijų lygiai yra pakelti. Šiuo atveju teigiamos vakansijos, gaudamos energiją iš gardelės ir elektronų perėjimo, pavirsta į neigiamas ir atstato nutrauktus ryšius. Tos sužadintosios neigiamos vakansijos, dalyvaujančios superdifuzijos procese, buvo surastos Si kristalo laidumo matmenyse, apšviesto minkšta rentgeno spinduliuote. Prieš ir po gardelės relaksacijos, lygmenys  $V^-$  ir  $V^+$  yra prasmingai aukštesni (0.6 eV, 0.3 eV) negu du lygmenys  $V^+$ ,  $V^{++}$ , kurie yra šalia valentinės juostos. Šiuo atveju teigiamos vakansijos didina  $p$  laidumą. Greitai difunduojančių neigiamų vakansijų naudojimu yra sukurtas elektronų perėjimas nuo valentingumo grupės į teigiamas įkrautas vakansijas  $V^{++}$ ,  $V^+$ . Difunduojant nuo paviršinių greitoms vakansijoms  $V^-$ ,  $V^+$  pastumia neigiamus jonus, keičiančius boro atomus giliau į prisotintą silicio pavyzdį. Šiluminiai difuzijos boro ir fosforo profiliai silicyje ir profiliai po spinduliavimo pavyzdžio su rentgeno spinduliais yra pristatyti 24 ir 25 pav. Gautas boro profilis iš esmės skiriasi nuo profilio, gauto termodifuzijoje, kur mes turime maksimalią boro koncentraciją pavyzdėlio paviršiuje. Fosforo difuzija silicyje yra sujungta su atskiromis ir dvigubai įkrautomis akceptorinėmis vakansijomis  $V^{2-}$ . Priemaišos ir vakansijos pora ( $P^+V^{2-}$ ) atsiskiria į elektroną ir  $P^+$ ,  $V^-$ . Negatyvios vakansijos žymiai didina fosforo difuziją silicyje ir vykdo difuziją, esant kambario temperatūrai. Difuzijos profilis fosforui, įvestam spinduliuojant silicį, yra pristatytas 25 pav. Neutralios vakansijos taip pat gali dalyvauti boro ir fosforo difuzijoje [11].

## Išvados

1. Darbe, naudojant statistinį modelį, buvo nagrinėjamas superdifuzijos reiškinys silicyje, generuojamas minkštais rentgeno spinduliais.
2. Nustatėme, kad difuzijos koeficientas priklauso nuo gardelės atomų svyravimų dažnių, gardelės parametrų ir energijos absorbcijos sužadintame kristale.
3. Paskaičiuoti vakansijų difuzijos koeficientai superdifuzijos atveju, priklauso nuo anharmoninių gardelės svyravimų.
4. Eksperimentais atrastas sužadintų vakansijų superdifuzijos reiškinys, yra susijęs su priemaišų superdifuzija.
5. Analizuodami eksperimentinius superdifuzijos matavimų grafikus matome, kad neigiamų vakansijų difuzijos koeficientas didesnis už teigiamų vakansijų.
6. Gauti rezultatai prisideda prie tolimesnio superdifuzijos teorijos vystymo ir gali būti taikomi, kuriant naujas technologijas.

## Naudota literatūra

1. A. Tamašauskas, J. Vosylius, I. Požėla. Fizika 4 Vilnius (1995).;
2. V. Šlekienė. Kietojo kūno fizikos paskaitų konspektas.;
3. P. K. Kaškarovas. Taškinių defektų susidarymas puslaidininkiniuose kristaluose. Maskva, (1999).;
4. S. Štaras. PUSLAIDININKINĖS IR FUNKCINĖS ELEKTRONIKOS ĮTAISAI. Vadovėlis elektronikos, automatikos, informatikos ir kitų technologijos mokslų krypties studentams. Vilnius 2003 m. 627 psl. Prieiga per internetą: <http://fliiby.com/file/791927/sn5c414ecv.html>;
5. V. Karenauskaitė, S. Bagdonas ir kt. Biomedicinos fizika kolegijų studentams. Vilnius 2002.;
6. Watkins G. D., Intrinsic defects in silicon, 2000 m. 227 - 235 psl.;
7. Watkins G. D., EPR of Defects in Semiconductors: Past, Present, Future, 1999 m. 826 - 830 psl.;
8. M. E. Glicksman. Diffusion in solids. 2000 m. 472 psl.;
9. K. Petravičius, Impurities superdiffusion in Si crystal lattice, 54th scientific conference for young students of physics and natural sciences, Faculty of Physics, Vilnius University, p. 218 (2011).;
10. Seung-Man Park, Jae Mook Kim, Hee Lee and Choong-Ki Kim, Rapid Thermal Diffusion of Indium in p-HgCdTe/CdTe, Jpn. J. App. Phys. Vol. 35, (1996) pp. L 1554-L 1557;
11. A. J. Janavičius, S. Balakauskas, V. Kazlauskienė, A. Mekys, R. Purlys and J. Storasta, Superdiffusion in Si Crystal Lattice Irradiated by Soft X-Rays, Acta Phys. Pol. A **114**, p. 779 (2008).;
12. A.J. Janavičius, Method for solving the nonlinear diffusion equation, Phys. Lett. A. 224, p. 159-162 (1997).;
13. A.J. Janavičius, Ž. Norgėla and R. Purlys, Nonlinear diffusion in excited HgCdTe and Si crystals, Acta Phys. Pol. A. Vol. **104**. No. 5, 459 (2003).;
14. R. Purlys, A.J. Janavičius, A. Mekys, S. Balakauskas, and J. Storasta, Electrical conductivity of Si and GaAs monocrystals excited by soft X-rays, Lith. J. of Phys., **41**, No. 4-6, p. 376-380 (2001).