

ŠIAULIŲ UNIVERSITETO
GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETO
FIZIKOS KATEDRA

Vytautas Rumbauskas

Fizikos magistro studijų programos II kurso studentas

**METASTABILIŲ VAKANSIJŲ TYRIMAS SILICIO KRISTALE,
NAUDOJANT TARPATOMINIUS POTENCIALUS**

MAGISTRO DARBAS

Darbo vadovas

Prof. habil. dr. A. J. Janavičius

Šiauliai 2011

Turinys

Anotacija	3
Įvadas	4
1. Kristaliniai kūnai	6
2. Taškiniai defektai kristaluose	13
3. Taškinių defektų generavimas	17
4. Superdifuzija.....	22
5. Vakansijų difuzija	28
5.1 Flyno modelis	28
5.2 Aktyvuoti difuzijos kompleksai.....	30
5.3 Energijos – momento fazinė erdvė	31
5.4 Minkšta rentgeno spinduliuote sužadintų metastabilių vakansijų difuzija	36
Išvados.....	44
Naudota literatūra	45

Anotacija

METASTABILIŲ VAKANSIJŲ TYRIMAS SILICIO KRISTALE NAUDOJANT TARPATOMINIUS POTENCIALUS

Šis darbas sudaro įvadas, 5 skyriai, išvados, naudotos literatūros sąrašas. Darbo apimtis 45 puslapiai.

Darbe nagrinėjami kristalinai kūnai, taškiniai defektai, vakansijų tipai, aprašytas taškinių defektų generavimas panaudojant rentgeno spinduliuotę. Aprašytas superdifuzijos procesas, naudojant statistinės fizikos metodus aprašytas atomo – vakansijos šuolių dažnio modelis, difuzijos modelis. Įvertintos vakansijų energijos ir jų difuzijos koeficientai Si kristalą paveikiant minkštąja rentgeno spinduliuote, kai sukuriamos metastabilios vakansijos.

Summary

INVESTIGATION OF METASTABLE VACANCIES IN CRYSTAL SILICON USING INTEATOMIC PETENTIALS

This work consists of introduction, 5 sections, conclusions, references to literature. The work comprises 45 pages.

We consider the crystals, point defects, types of vacancies, discussed generation of point defects by using soft X-ray irradiation. Discussed the process of superdiffusion, the statistical model of atoms - vacancy exchanges frequencies, model of diffusion. Assessed vacancy energies and diffusion coefficients in Si crystal irradiated by soft X-Rays, for metastable vacancies.

Įvadas

Difuzijos procesai kristaluose pakeičia jų elektrines, optines, mechanines bei kitas savybes. Kietame kūne difuzija vyksta vakansijomis, tarpmazginiais atomais ir kaip savidifuzijos reiškinys. Kad atomas judėtų tarpmazgiais arba vakansijomis jis turi turėti pakankamai didelę energiją. Be lėtos atominės difuzijos yra žinoma ir difuzija kristaluose sužadintuose minkšta rentgeno spinduliuote. Šiuo atveju, pasireiškiant Ožė efektui, generuojamos vakansijos nesančios šiluminėje pusiausvyroje su gardele.

Elektronikoje plačiausiai naudojami silicio (toliau Si) ir germanio kristalai. Si yra plačiau naudojamas dėl savo platesnės draustinės juostos, taip pat dėl savo plataus paplitimo. Naudojamas gaminant įvairias mikroschemas, mikroprocesorius, tranzistorius ir kitus puslaidininkinius prietaisus, kur yra reikalingos mažų matmenų nano struktūros. Praktikoje, puslaidininkiai plačiai naudojami, buitinėje, technikoje, kompiuteriuose, matavimo prietaisuose ir kitur.

Pakeisti kristalo savybes, galima įvedant priemaišas difuzijos pagalba. Kristalo laidumą įtakoja difuzijos greitis. Didelės spartos difuziją galima pasiekti net kambario temperatūroje, kristalą paveikiant rentgeno spinduliuote. Tačiau reikia išsiaiškinti kokios energijos rentgeno spinduliuote reikia paveikti kristalą norint pasiekti optimalius rezultatus, reikia išsiaiškinti kiek ilgai sužadintos vakansijos išlieka kristale. Todėl reikia atlikti daug įvairių bandymų tiriant difuziją. Kristale vykstantys difuzijos procesai nagrinėjami teoriškai. Viena iš galimybių teoriškai nagrinėti difuzijos procesus naudojantis tarpatominiais potencialais, įvertinant vakansijų įgytas energijas.

Pasinaudojant statistinės fizikos metodais, taip pat naudojant tarpatominius potencialus, galima aprašyti eksperimentuose gautus rezultatus, taip pat nagrinėti teoriškai. Palaipsniui sužadinant Si kristalą minkštąja rentgeno spinduliuote, spartėja difuzijos procesas kristale, kurį dar įtakoja ir kristale sukurtų vakansijų tipas, nes skiriasi jų energija. Priklausomai nuo vakansijų tipo padidėja, ar sumažėja potencialinis barjeras kurį reikia įveikti atomui peršokant iš vieno mazgo į kitą. Taip pat atomas gali išokti ir į vakansijos vietą. Tokiu būdu prasideda difuzijos procesas. Difuzijos procesui daro įtaką gardelės osciliacijos ir anharmoniniai efektai, ir su tuo susijusi energijos absorbcija bei relaksaciniai procesai.

Pasinaudojant statistinės fizikos metodais galima sumodeliuoti difuzijos procesus kristaluose, įvertinti ir atsižvelgti į įvairius parametrus.

Darbo tikslas: sumodeliuoti vakansijų difuzijos ir relaksacinius procesus silicio kristale.

Uždaviniai:

- Teoriškai išanalizuoti efektus vykstančius Si kristale, jų įtaką difuzijai.
- Naudojantis tarpatominiais potencialais, įvertinanti vakansijų energijas, statistinės fizikos metodais sumodeliuoti difuzijos procesą Si kristale.
- Įvertinus vakansijų energijas, sumodeliavus difuzijos procesą padaryti išvadas apie metastabilių vakansijų difuziją.

Teoriniai tyrimo metodai:

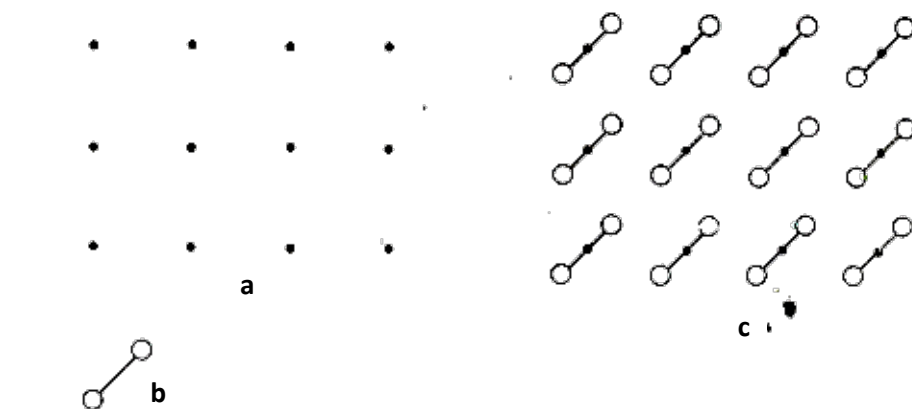
- Dedukcija.
- Prognozavimas.
- Modeliavimas.

1. Kristaliniai kūnai

Kūnai išlaikantys pastovią patvarią formą vadinami kietaisiais, fizikoje kietaisiais kūnais vadiname kristalinius kūnus. Juos sudarančios dalelės (atomai, molekulės) erdvėje išsidėsto pagal tam tikrą geometrinį dėsningumą kurį vadiname gardele.

Atitinkamu dėsningumu 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.

1 paveiksle, a, parodyta, kaip išsidėstę plokščios kvadratinės gardelės mazgai. 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. 1 paveiksle, b, parodyta iš dviejų atomų sudaryta kristalo gardelės bazė. Kristale visų tokių atomų grupių sandara ir orientacija yra identiškos (žr. 1 pav., c) [1].



1 pav. Gardelių pavyzdžiai.

Struktūrinių dalelių periodinis pasikartojimas gana dideliu atstumu lyginant su atomo matmenimis vadinamas tolimąja tvarka. Monokristalu vadinamas kristalas turintis vienodą kristalinę gardelę, jo išorinė išvaizda priklauso nuo kristalizacijos sąlygų ir kristalo vidinės struktūros.

Kristaliniai kūnai pagal cheminio ryšio tipą skirstomi į joninius, kovalentinius, metališkuosius, molekulinus, molekulinus-valentinius.

Kristalų klasifikacija pagal cheminio ryšio tipą

Kristalą sudaro tarpusavyje sąveikaujančios dalelės: atomai, jonai, molekulės. Šių dalelių suardymo energija žymiai didesnė už tarpusavio traukos energiją. O dalelių tarpusavio traukos energija yra didesnė už dalelių vidutinę šiluminio judėjimo energiją - kitaip kristalas išsilydytų arba net sublimuotų [1].

Klasifikuodami įvairius kristalinius kūnus, pastebime, kad atomuose ir molekulėse elektronai ir branduoliai pasiskirsto nevienodai. Ypač svarbus labiausiai nutolusių nuo branduolio valentinių elektronų ir branduolių su likusiais elektronais pasiskirstymas. Todėl, nagrinėjant vienos ar kitos rūšies kristalus, tenka išsiaiškinti šį persiskirstymą kristaliniuose kūnuose ir jo įtaką šių kūnų pavidalui bei fizinėms savybėms. Vadinasi, reikia išsiaiškinti sąveikos jėgas, dėl kurių atomai ar molekulės užima tam tikras pusiausvyros padėtis [2].

Nesąveikaujančių, kristalą sudarančių dalelių potencinę energiją laikysime lygią 0, dėl traukos jėgų ji bus neigiama, o dėl stūmos teigiama.

Pasirodo, kad kristalą sudarančių dalelių ryšio energiją didžiąja dalimi yra elektroninės prigimties, magnetinės prigimties jėgų įtaka labai nežymi, o gravitacinės kilmės jėgų galime nepaisyti, kadangi jų įtaka labai nežymi.

Norint elektrostatinėmis jėgomis tarp valentinių elektronu ir atomo likučių sudaryti kietąjį kūną, reikia, kad būtų išpildytos šios sąlygos [2]:

- 1) Teigiami atomų likučiai turi būti taip nutolę vienas nuo kito, kad tarp jų būtų kuo mažesnės kuloninės stūmos jėgos.
- 2) Valentiniai elektronai irgi dėl kuloninių jėgų turi judėti taip, kad tarp jų būtų kuo mažesnės stūmos jėgos.
- 3) Tuo tarpu valentiniai elektronai ir teigiami atomo jonai turi būti išsidėstę kuo arčiau, kad tarp jų būtų maksimalios traukos jėgos.

Šios sąveikos energija priklausomai nuo nuotolio r tarp sąveikaujančių dalelių aprašoma teigiama funkcija

$$W_1 = \text{const}/r^n,$$

arba atitinkamo laipsnio eksponente. Daugeliui kristalų dydis n yra intervale $11 \leq n \leq 12$. Taigi stūmos jėgos palyginti su gravitacinėmis bei kuloninėmis yra trumpasiekės ir ženkliai pasireiškia tik suartėjus arčiau negu jų normalus nuotolis kristale r_0 .

Kai kristale tarp gretimų struktūrinių dalelių centrų nuotolis $r=r_0$, traukos jėgos atsveria stūmos jėgas. Nepaisant to, šių sąveikų energijos moduliai nelygūs: nuotolyje $r=r_0$ dominuoja traukos potencinė energija. Dėl to kiekvienos kristalo dalelės pilnutinė sąveikos energija yra neigiama ir dalelė yra potencialo duobėje. Ši būseną kristalui energetiškai palanki. Jei kristalo visų nesąveikaujančių dalelių pilnutinė energija W , o sąveikaujančių – W' , tai $W' < W$. Dydis $\Delta W = W - W'$ vadinamas kristalo cheminio ryšio energija. Ryšio stiprumą nusako specifinė ryšio energija. Pastaroji apskaičiuojama J/mol vienetais, arba energija vienai molekulei. Tuomet jo matavimo vienetas dažniausiai yra eV/molekulei ($1 \text{ eV/molekulei} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$). Specifinė ryšio energija kinta maždaug nuo 0,1 iki 7 eV/molekulei. Šio intervalo ribinės vertės nusako atitinkamai silpną ir stiprų cheminį ryšį. Kai specifinė cheminio ryšio energija yra 1 eV /molekulei eilės, jį laikome vidutinio stiprumo [1].

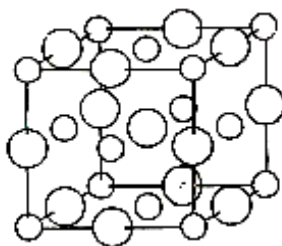
Joniniai kristalai. Joninį ryšį sudaro dauguma periodinės sistemos pirmųjų trijų grupių elementų (metalų) su daugeliu trijų paskutinių grupių elementų (nemetalų) [1].

Joninio ryšio atveju traukos jėgos yra kuloninės elektrostatinės jėgos tarp skirtingo ženklo jonų. Toks ryšys dar vadinamas heteropoliniu. Tokio tipo ryši turime dviatomėse molekulėse, jungiantis aktyviausiems metalams su aktyviausiais nemetalais, pvz. NaCl, KCl, CaCl ir kt.

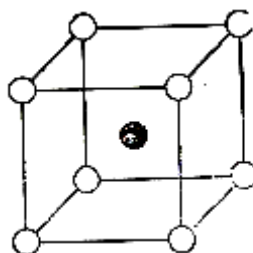
Kai elementu elektriniu neigiamumu skirtumas didelis, elementas, kurio elektrinis neigiamumas didesnis, prisitraukia ne tik savo, bet ir gretimo atomo išorinius elektronus. Todėl jis virsta neigiamuoju jonu, o metalo atomas, praradęs išorinius elektronus, virsta teigiamuoju jonu. Susidarant tokiai molekulei, pavyzdžiui NaCl, vienintelis Na valentinis elektronas pereina į Cl atomą, kuriam kaip tik trūksta vieno elektrono, kad užpildyti 3p grupę. (*Prisiminkime, kad $Z_{Na} = 11 = 2+8+1$; $Z_{Cl} = 17 = 2+8+7$; elektronu konfigūracija: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ir t.t.*) Tokiu būdu susidaro du jonai Na^+ ir Cl^- , kurie traukia vienas kita. Toks elektronu perėjimas vyksta, todėl, kad jis energetiniu požiūriu yra naudingas, nes bendra molekulės energija tarp Na^+ ir Cl^- jonų yra mažesnė negu neutraliu Na ir Cl atomų[2].

2 paveiksle parodyta valgomosios druskos (NaCl) kristalo struktūra – tai centruotojo paviršiaus kubinė gardelė. Kaip matyti paveiksle, kiekvienas jonas turi šešis kitokio ženklo artimiausius kaimynus. NaCl gardelės konstanta $a = 5,6 \text{ \AA}$ [1].

3 paveiksle pavaizduota cezio chlorido (CsCl) gardelė. Ji vadinama centruotojo tūrio kubine gardele. Joje kiekvienas jonas yra kubo centre ir todėl turi aštuonis priešingo ženklo artimiausius kaimynus. Šios gardelės konstanta $a = 4,10 \text{ \AA}$ [1].



2 pav. Valgomosios druskos (NaCl) kristalo struktūra.



3 pav. Cezio chlorido (CsCl) gardelė.

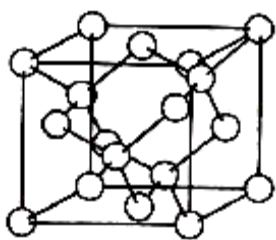
Jonai gali būti ir daugiatomiai. Pavyzdžiui, nitratų, sulfatų, fosfatų neigiamieji jonai (NO_3 , SO_4 ir kt.) yra daugiatomiai.

Kiekvienas cheminio ryšio tipas apibūdinamas ryšio sotinimo laipsniu. Joninis ryšys yra nesotusis, t.y. kiekvienas jonas sąveikauja su bet koku jonų skaičiumi.

Joninio ryšio specifinė energija yra gana didelė, todėl joniniai kristalai pasižymi aušta lydymosi temperatūra. Daugelis joninių kristalų yra skaidrūs, diamagnetikai ir žemose temperatūrose – dialektrikai. Aukštose temperatūrose dalis jonų pasidaro laisvi ir dėl to elektriniame lauke stebimas joninio tipo elektrinis laidumas [1].

Kovalentiniai kristalai (atominiai). Kadangi gardelės mazguose yra neutralūs atomai tai sąveika tarp atomų negali būti joninė. Šiuose kristaluose ryšio energija kaip ir joniniuose yra didelė pvz.: deimantas, silicis (Si), germanis (Ge), grafitas.

Šiuose kristaluose atomus sieja kvantmechaninis ryšys, vadinamas valentiniu arba kovalentiniu. Jo esmė yra tokia: atomui energetiškai palankiausia būseną yra ta, kai elektronų išorinio sluoksnio s ir p posluksniai yra visiškai užpildyti, t.y. sudaro konfigūraciją ns^2np^6 . Taip esti inertinių dujų atomuose (pvz., Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Tuo tarpu, pavyzdžiui, nesužadinto anglies atomo elektronų konfigūracija yra $1s^22s^22p^2$. Energetiniu požiūriu nesudėtinga jo keturis 2s ir 2p elektronus paversti nesuporuotais. Jeigu nesuporuoto elektrono sukiny s erdvėje orientuotas priešingai negu greta esančio kito anglies atomo taip pat nesuporuoto elektrono sukiny, tai persiklojus jų elektroninio krūvio debesims, pastarojo tankis tarp atomų branduolių pastebimai padidėja. Tokiu atveju kiekvienas šių elektronų priklauso abiem atomams. Atomai susiejami į vieningą sistemą cheminiu ryšiu, kuris vadinamas kovalentiniu. Kovalentinė jungtis yra linkminė: ji susidaro elektroninio krūvio debesų didžiausio persiklojimo kryptimi. Analogišką kovalentinę ryšį gali sudaryti ir kiti trys nesuporuoti anglies elektronai. Taigi toks anglies atomas kristale geba sudaryti 4 kovalentines jungtis. Jos erdvėje pasiskirsto taip, kad kiekvienas anglies atomas yra centre tetraedro, kurį sudaro vienodai nuo jų nutolę kiti keturi anglies atomai. Kristalo, kurio nors atomo, jono ar molekulės artimiausių ir vienodai nutolusių dalelių skaičius vadinamas koordinacijos skaičiumi. Tuo atveju kiekvieno anglies atomo išoriniame elektronų sluoksnyje, lygiai kaip ir inertinių dujų, yra aštuoni elektronai: keturi „savieji“ ir keturi – gretimų atomų. Tokios struktūros



4 pav. Deimanto elementarusis narvelis.

anglis vadinama deimantu. Jos elementarusis narvelis parodytas 4 paveiksle. Deimanto gardelė – tai ketvirčiu elementaraus kubo įstrižainės didumo perstumtos dvi centruotojo paviršiaus kubinės gardelės. Joje mažiausias atstumas tarp atomų lygus $a\sqrt{3}/4$ (čia a – gardelės konstanta)

[1]. Šioje gardelėje elementariojo narvelio briauna nesutampa su kryptimi kovalentinių jungčių, kuriomis kiekvienas atomas sujungtas su kitais 4 atomais. Šios jungtys nukreiptos išilgai tetraedro briaunų [1].

Metališkasis kristalas. Apie 80% cheminiu elementu yra metalai. Metalu atomai išoriniame elektronų lygmenyje turi 1 – 2 elektronus ir daug tuščių orbitalių. Metalu jonizacijos energija yra maža (< 10 eV). Juose joniniai ryšiai nesusidaro, nes visi atomai yra vienodi. Kovalentiniai ryšiai taip pat nesusidaro, nes metalų atomai turi per mažai elektronų, kuriems susiporavus įgytų inertinių

dujų apvalkalą. Tai rodo, kad metaluose cheminis ryšys skiriasi nuo kovalentinio ir joninio ryšio. Metalu sandaros teorija 1900 m. pasiūlė P. Drūdė, o vėliau ja išplėtojo ir detalizavo H. Lorencas [2].

Kvantinės mechanikos metodais galima įrodyti, kad kuo atome mažiau valentinių elektronų, tuo jie silpniau susieti su atomo kamieniu. Todėl, pavyzdžiui, šarminių metalų kristale energetiškai palanku valentiniams elektronams išsilaisvinti. Tokį kristalą galima įsivaizduoti kaip daugiau ar mažiau vienalyčiame elektronų debesyje panirusius teigiamus atomų kamienus. Taigi priešingai negu joniniuose ar kovalentiniuose kristaluose, metaluose valentiniai elektronai nelokalizuoti atomuose, o priklauso visam kristalui. Esantys tarp teigiamų atomo kamienų elektronai traukia juos vieną prie kito, taip sudarydami metališkąjį ryšį. Tuo jis panašus į kovalentinį ryšį. Tačiau didėjant atomo valentinių elektronų skaičiui, jų kolektyvizavimo galimybė mažėja ir cheminis ryšys palaipsniui iš metališkojo pereina į kovalentinį.

Kiekvienas metalo atomas kristale apsuptas kiek įmanoma didesniu kaimynų skaičiumi. Tai rodo, kad metališkas ryšys, kaip ir joninis, yra nesotusis. Dėl šio ryšio metalai pasižymi ne tik geru elektriniu bei šiluminiu laidumu, bet ir kalumu[1].

Molekuliniai kristalai (inertinių dujų). Tokio tipo kristalų gardelės mazguose yra molekulės arba neutralūs atomai. Tarp šių atomų esančių atstumu r vienas nuo kito pradeda veikti Van-der-Valso jėgos. Tokie yra inertinių dujų (He, Ne, Ar, Xe, Rn), vandenilio (H_2), azoto (N_2), deguonies (O_2) ir daugumos organinių medžiagų kristalai.

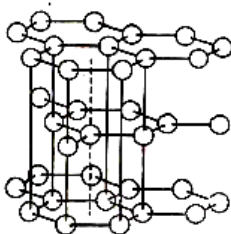
Nagrinėjant realiųjų dujų nukrypimą nuo tobulųjų, buvo pastebėta, kad tarp neutralių atomų, net kai visai nėra kovalentinių jėgų, atsiranda traukos jėgos, kurios labai greitai mažėja, didėjant r . Šių, taip vadinamų Van-der-Valso jėgų (dispersinių jėgų) kilmė yra taip pat kvantmechaninė. Van-der-Valso jėgos vaidina esminį vaidmenį taip vadinamuose inertinių dujų arba molekulinuose kristaluose. O tipiniuose puslaidininkiuose sudaro nykstamai mažą dalį palyginus su kitomis cheminio ryšio jėgomis (0,1 eV vienai molekulei). Šiuo atveju potencinė energija lygi:

$$U(r) = -\frac{C}{r^6},$$

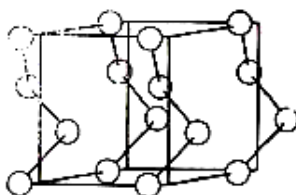
čia C - sąveiką charakterizuojantis koeficientas. Molekulines gardeles sudaro pvz. vanduo (H_2O), anglies dioksidas (CO_2), azotas (N_2), deguonis (O_2), kai jie pereina į kietąją būseną. Tokiu būdu paprastas ledas arba sausas ledas (kietasis anglies dioksidas) – yra molekuliniai kristalai.

Molekuliniai kristalai turi žemą lydymosi temperatūrą ir dideli spūdumą. Tai apsprendžia silpnas ryšys (Van-der-Valso jėgos) [2].

Molekuliniai - valentiniai kristalai. Kristalai, kuriuose esminiai yra ir kovalentiniai, ir molekuliniai ryšiai, vadinami molekuliniais – valentiniais kristalais. Jų pavyzdys – anglies struktūrinė modifikacija, vadinama grafitu. Anglies atomai gali sudaryti ir daugialypius kovalentinius ryšius, t.y. su vienu atomu dvi ir daugiau kovalentinių jungčių. Grafito kristale (5 pav.) anglies atomai išsidėstę sluoksniais. Sluoksnyje kiekvienas anglies atomas su 3 artimiausiais kaimynais sudaro tris kovalentinius ryšius. Viena šių jungčių yra dvilypė. Atomų sluoksniai vienas su kitu sąveikauja Van-der-Valso jėgomis [1].



5 pav. Grafito kristalas.

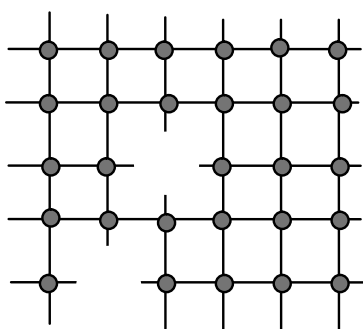


6 pav. Kovalentinėmis jėgomis susieta atomų grandinė.

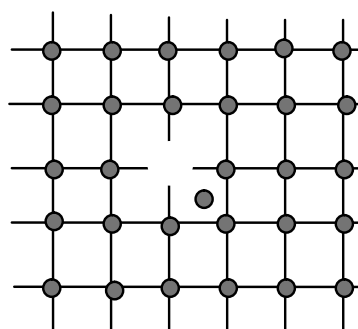
Panašiomis sluoksniuotomis struktūromis gali kristalintis V grupės elementai. VII grupės elementai (Se, Te ir kt.) sudaro kovalentinėmis jėgomis susietas atomų grandinėles (6 pav.). Čia kiekvienas atomas turi du artimiausius kaimynus. Šitokios atomų grandinėlės veikia viena kitą molekulinėmis jėgomis.

2. Taškiniai defektai kristaluose

Viename kristalo gardelės mazge lokalizuotas defektas vadinamas taškinium defektu. Vienatominiam kristale gali būti dviejų tipų defektai: vakansijos V ir tarpmazginiai atomai I (interstitials). Gardelės mazge izoliuota viena pati vakansija vadinama Šotki defektu (7 pav.), vienoje vietoje gali susidaryti vakansijų santalka: divakansija, trivakansija ir t.t. Vakansijos ir arti esančio tarpmazginio atomo pora vadiname Frenkelio pora V-I (8 pav.).

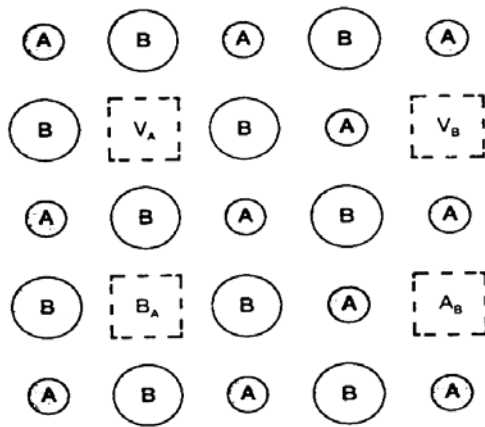


7 pav. Šotki defektas (V).



8 pav. Frenkelio pora (V-I).

Kristale, susidedančiame iš dviejų tipų A ir B atomų, galimų defektų skaičius išauga. Tai yra vakansijos dvejuose subgardelėse V_A ir V_B , ir tarpmazginiai atomai I_A , I_B . Binarinėse medžiagose atsiranda visiškai naujas taškinio defekto tipas – antistruktūrinis, kurį sudaro atomas A subgardelinio atomo B (A_B) arba atomas B subgardelinio atomo A (B_A) (9 pav.). Būtent toks defektų tipas, pavaizduotas (9 pav.), yra vienas iš pagrindinių defektų puslaidininkiuose A^3B^5 (GaAs, GaP ir kt) [3].



9 pav. Binarinio kristalo savieji defektai kristalinėje gardelėje, kur V_A , V_B – dviejuose subgardeliniuose atomuose, A_S , B_A – antistruktūriniai defektai.

Įvedant į kristalą kitos rūšies atomus gaunami priemaišiniai defektai. Taškiniai defektai gali sudaryti defektų kompleksus, jau minėtas divakansijas V_2 , multivakansijas V_n , ir V-I, o taip pat gali sudaryti kompleksus su priemaišiniais atomais. Pavyzdžiui, Ge ir Si kristaluose charakteringi defektai: vakansijų - deguonies kompleksai, vakansijų – V grupės elementai, dažniausiai literatūroje vadinami A- ir E- centrais.

Visi šie taškiniai defektai yra vadinami kristalo sandaros taškiniais defektai, tačiau yra įvairių kitokių taškinių kristalo defektų. Pavyzdžiui, sužadintas atomas yra energetinis taškinis defektas, pertekliniai ar trūkstami elektronai – elektroniniai defektai ir panašiai.

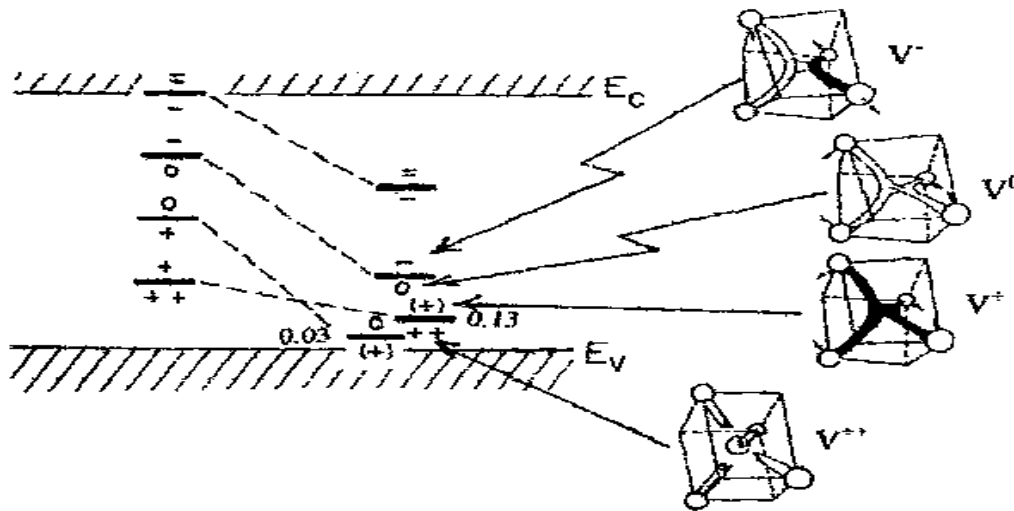
Vakansijos

Vakansijos ir tarpmazginiai atomai pakeičia šalia šių defektų esančių atomų energetinę būseną. Puslaidininkių kristaluose kambario temperatūroje vakansijų koncentracija labai nedidelė. Tačiau kristalą kaitinant ar paveikiant elektronine ar rentgeno spinduliuota vakansijų koncentracija didėja.

Atomui įgavus tiek energijos, kad jo kinetinė energija tampa didesnė už jo potencinę energiją jis gali palikti gardelės mazgą ir „iššokti“ į tarpmazgį. Vakansijų susidarymo energija mažai priklauso nuo kristalo temperatūros, atomų ar jau susidariusių vakansijų koncentracijos. Ši energija turi būti daug didesnė už atomo šiluminio svyravimo energiją ($E \gg kT$), nes toks svyravimas nepakankamas atomui pereiti į tarpmazgį, ar į kaimyninę vakansijos vietą. Kiekvienai naujai susidarančiai vakansijai reikalingas toks pat energijos kiekis.

Tiriant defektus susidarančius kristalą apspinduliuojant 1-3 MeV elektronine spinduliuote kambario temperatūroje naudojamas elektroninio paramagnetinio rezonanso (EPR) metodas. Šio metodo pagalba galima nustatyti medžiagos cheminę sudėtį, atominę gardelių struktūrą, stebėti įvairias reakcijas. Po apspinduliuavimo stebima izoliuotos vakansijos EPR dviejuose skirtinguose krūvio būviuose V^+ ir V^- vakansijos migruoja toli, kol sustoja prie ~ 70 K n-tipo medžiagoje, ~ 200 K ir didelės varžos ~ 150 K p-tipo medžiagoje. EPR metodu nustatyta visa įstrigusių vakansijų visuma, kas patvirtina, kad kaitinimas iš tiesų yra vakansijų ilgai trunkančios difuzijos rezultatas. Kinetiniai kaitinimo tyrimai atskleidė vakansijų difuzijos aktyvacijos energijas kartu su atitinkamais defektų krūvių būviais [4].

Eksperimentiškai naudojant EPR metodą buvo nustatyti sužadintų vakansijų krūviai pateikti G. D Watkins: nustatyta, kad vakansija įsikrauna penkiais skirtingais krūviais, silicyje (V^{2+} , V^+ , V^0 , V^- , V^{2-}). Tai parodyta (10 pav.) [5], kuriame taip pat parodyta gardelių relaksacija, kuri įvyksta skirtingai, kadangi nutraukti ryšiai atsistato skirtingai.



10 pav. Lygmens padėtys gardelių vakansijai, anksčiau ir vėliau, gardelių releksacija, temdyti ryšiai rodo vietą elektroninio apsisukimo, nustatyto EPR būdu.

Ši rekonstrukcija yra labai svarbi: ryšiai tampa vis stipresni, kadangi defektas pagauna elektronus, kurie padeda pernešti daugiau pasiekiamų krūvininkų į tarpmazgį. Buvo nustatytos dviejų lygmenų padėtys, jos parodytos eV virš valentingumo juostos krašto, kuri 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. Daugelio skirtingų krūvių egzistavimas, ir jų besiskirianti gardelių rekonstrukcija reiškia, kad sąveikauti su kitais įkrautais defektais yra įmanoma ir priklauso tik nuo įkrautų būsenų ir vakansijos difuzijos ypatybių. Nešėjų defekte grobimas padeda absorbuoti svyravimą energijos į defektą, kadangi atomai yra stumiami į priekį jų konfigūracijų kryptimi naujoje krūvio būsenoje, tai padeda jo persikėlimui, reiškinys, žinomas kaip "rekombinacijos migracija" [5].

3. Taškinių defektų generavimas

Defektus kristaluose galima generuoti keliais būdais, vienas iš sudėtingiausių defektų įvedimo būdų yra, defektų įvedimas kristalo auginimo metu, kadangi reikalingas labai didelis tikslumas ir bet koks nukrypimas turės nevaldomas pasekmes. Šis procesas vadinamas kristalo legiravimu.

Kitas defektų generavimo metodas, kai defektai įvedami kaitinant kristalą. Šiuo atveju vakansijų koncentracija kristale kaitinant kinta eksponentiškai

$$N_v = N_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right),$$

kur N_0 atomų koncentracija kristale, E_A - defektų generavimo energija. Įvairiems puslaidininkiams ši energija svyruoja tarp 1-3 eV. Naudojantis šiuo metodu į Ge ir Si kristalus defektai įvedinėjami 600 ir 900 K temperatūroje 30 – 60 minučių laikotarpyje.

Vienas svarbiausių yra radiacinių defektų generavimo metodas. Vakansijos kristale generuojamos jį paveikiant korpuskuline ar elektromagnetine spinduliuote.

Naudojant bet kokį vakansijų generavimo mechanizmą vakansijų susidarymo metu paprastai susidaro Frenkelio poros. Egzistuoja energetinis barjeras trukdantis tarpmazginių atomų anihiliacijai, tačiau jis yra pakankamai mažas. Abu Frenkelio poros komponentai arba vienas iš jų būna labai judrus ir pora išsiskiria. Sąveikaujant su kitais gardelės defektais tokiais kaip priemaišos ar kiti struktūriniai defektai, formuojasi patvarios struktūros kompleksai, klasteriai kurie ir apibūdina kristalo pažeidimus.

Galimi du defektų generavimo mechanizmai: smūginis mechanizmas – įvykus greitos dalelės tiesioginiam susidūrimui su gardelės atomu, elektromagnetinis mechanizmas.

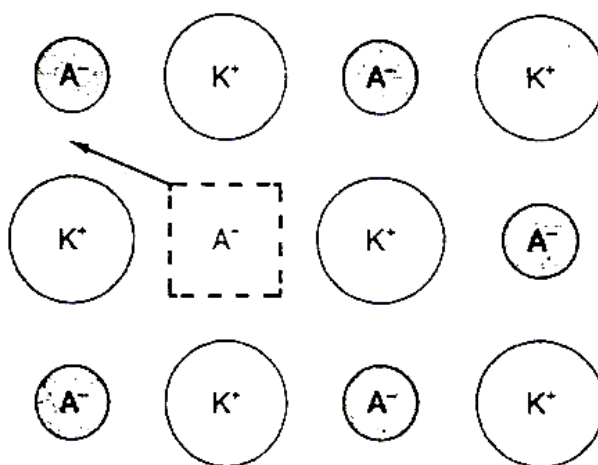
Plačiau aptarsime mus dominantį elektromagnetinį defektų generavimo mechanizmą. Rentgeno ar γ spinduliai tiesioginio susidūrimo metu negali išmušti atomų iš gardelės mazgų, tačiau

elektromagnetinės spinduliuotės kvantai gali perduoti dalį energijos gardelės atomams ir tokiu būdu įtakoti defektų susidarymą. Vidiniuose Si atomo sluoksniuose K, L, M rentgeno spinduliuotės inicijuotas branduolinis foto efektas vadinamas Ože efektu sukuria 2 – 3 skylutes. Kadangi kristalo paviršiuje esantys atomai nedalyvauja ryšiuose, tai Ože efekto dėka yra sudaromos sąlygos nutraukti ryšius, nes skylutės yra užpildomos valentiniais elektronais. Taip sudaroma galimybė nutrūkti tokiam ryšių skaičiui kuris yra būtinas susidaryti vakansijai. Sužadinant atomą iki slenkstinės energijos, kuomet energetinis barjeras sumažėja tiek, kad atomas iš mazgo gali pereiti į metastabilią būseną, ar tarpmazgį, pirmiausiai reikia sužadinti elektronų posistemę.

Galime suformuluoti sąlygas būtinas šio mechanizmo realizavimui. Pirmiausia elektroninis sužadinimas turi būti lokalizuotas iki mikroskopinių dydžių. Puslaidininkiuose tai įmanoma atlikti pasitelkiant greta esamus defektus arba pasinaudojant daugkartine gardelės atomų jonizacija. Antra, elektroninio sužadinimo gyvavimo periodas τ_{es} turi būti didesnis nei laikas reikalingas atomą perkelti iš mazgo į tarpmazgį τ_{pb} . Galiausiai būtina, kad energija E_{es} perduodama atomui būtų pakankama, siekiant kuo didesnės tikimybės atomui ištrūkti iš mazgo, tai yra $E_{es} \sim E_a$.

Visas siūlomas defektų susidarymo schemas galima suskirstyti į dvi klases, priklausomai nuo mikroskopinių sričių apibūdinančių defektų susidarymą: mechanizmai, paremti elektrostatiniu nestabilumu ir elektroninių svyravimų nestabilumu pasižymintys mechanizmai [3].

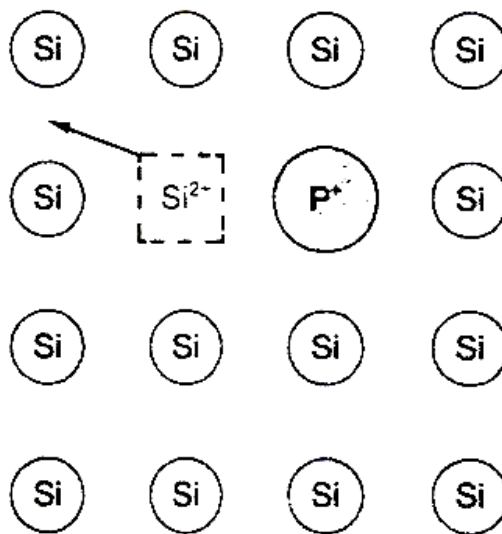
Elektrostatiniai defektų susidarymo mechanizmai realizuojami, kai tarpusavio ryšio energija elektriškai įkrautų ir sužadintų kartu su kitais dipoliais akivaizdžiai viršija kitas kristalo sąveikos energijas. Šitokią mechanizmo veikimo schemą lengva suprasti nagrinėjant joninį kristalą (žr. 11. pav.) [3].



11 pav. Elektrostatinis defektų susidarymo mechanizmas.

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 $\ll \tau_{pb}$ (žr. 12. pav.) [3].



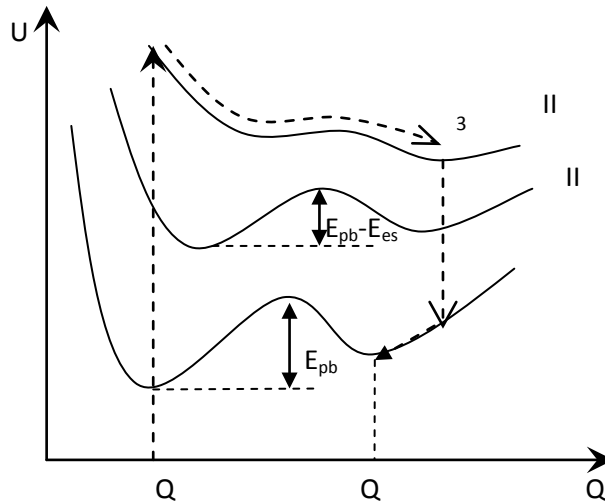
12 pav. Defektų susidarymo mechanizmas kovalentiniame kristale.

Nagrinęjamą mechanizmą galima iliustruoti tokia pat energetine konfigūracine diagrama. Veikiant atomą dviguba jonizacija (procesas 1 – 2), konfigūracija apibūdinama III kreive (žr. 14. pav.), 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 [3]:

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

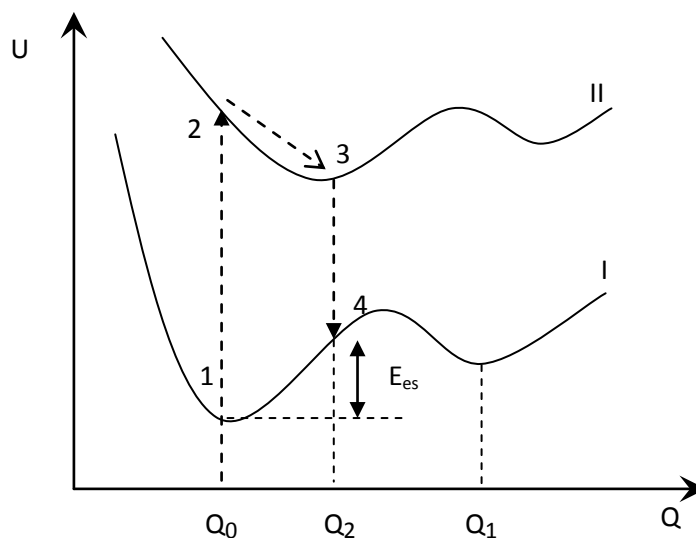
kur $E_{es} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$ – donominio atomo (q_1) ir jonizuoto atomo (q_2) kuloninė stūmos

energija, E_{pb} – energetinis barjeras pereinant į defektinę būseną. Tenkinant sąlygas $E_{pb} - E_{es} \leq 0$, defektas susidaro be temperatūrinių fliuktuacijų poveikio (žr. 13. pav.) [3].



17 pav. Energetinė konfigūracinė diagrama (1).

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 puslaidininkiuose 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. 14. pav.) [3].



14 pav. Energetinė konfigūracinė diagrama (2).

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 sužadintąją būseną. Papildoma energija įveikti potencialinį barjerą E_{pb} ir pereiti į būseną iš koordinatės Q_1 gali būti bendra atominei konfigūracijai pasitelkiant šiluminės fliuktuacijas. Esant $E_{pb} - E_{es} \leq 0$ procesas vyksta nepriklausomai nuo temperatūros. Skaičiavimai, skirti panašiams į deimantus puslaidininkiams, veda prie santykinai greitos defektų generacijos [3]:

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

kur R – nepastovios būsenos krūvininkų rekombinacijos sparta.

4. Superdifuzija

Greita Indžio difuzija, gyvsidabrio-halogeninės lempos ultravioletinių spindulių 4,14 eV fotonais, sužadintame HgCdTe/CdTe kristale buvo išmatuoti greitos difuzijos profiliai 120 °C, 150 °C, 180 °C temperatūrose kurių gradientai pastovūs, nuo temperatūros priklauso tik greitoje difuzijoje dalyvaujančių indžio atomų dalis. Kadangi ši dalis sudarė nuo 10^{-4} iki 10^{-3} paviršinės indžio atomų koncentracijos tai, nežiūrint į tai, kad greitoje difuzijoje dalyvaujantys atomai per 30 ÷ 40 s laiką pasiekia gylį didesnį už 12 μm [6], jokio praktinio pritaikymo atrastam reiškiniui nerasta. Tačiau gauti rezultatai turi teorinę prasmę, nes buvo parodyta galimybė inicijuoti superdifuziją naudojant fotoninę spinduliuotę.

Dalelių srautų inicijuota superdifuzija gali būti realizuojama įterpiant priemaišas 0.750 ÷ 7 MeV elektronais ir lėtais neutronais. 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 [6]. 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 fosforo prisodrintas sluoksnis, o išorinius sluoksnius p tipo 0.525 mm storio plokštelė [6]. 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 sąveikauja su silicio kristalu atsiranda didelis defektų kiekis ir net kristalo paviršiuje gali susidaryti amorfinis sluoksnis.

Remiantis superdifuzijos idėja buvo atrastos labai greitai difunduojančios kambario temperatūroje nepusiausviro, gyvuojančių daugiau negu 1,5 val. vakansijos, generuotos minkštais rentgeno spinduliais, silicio kristale [6]. Superdifuziją galima realizuoti labai greitai priemaišų difuzijai Si kristale kambario ir neaukštoje temperatūroje.

Aprašant superdifuzijos reiškinių teorinę dalį sudaro prof. A.J. Janavičiaus įvesta netiesinė difuzijos lygtis [7]

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{d}{dx} N \right), \quad (4.1)$$

kurios sprendiniai buvo naudojami eksperimentiniams rezultatams apdoroti ir interpretuoti.

Baigtiniu greičiu vykstančią difuziją apibūrina proporcingas priemaišų koncentracijai [7] difuzijos koeficientas

$$D = D_n N, \quad D_n = \frac{D_0}{N_s} \exp[-E/kT], \quad (4.2)$$

šičia N_s yra priemaišų koncentracija kristalo paviršiuje, D_0 - priešeksponentinis daugiklis, o

E yra aktyvacijos energija.

Netiesinė lygtis (4.1), (4.2) 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 pradinio laiko momentu yra sužadintoje būsenoje [8] E_2 arba jie difunduoja sužadinamoje sistemoje [8]. Tuomet pasinaudojus gautu netiesinės difuzijos lygties (1) sprendiniu randame maksimalų difunduojančių priemaišų įsiskverbimo į kristalą gylį [9]

$$x_0 = 1.616\sqrt{Dt}, \quad D = \frac{D_s}{\alpha} \quad (4.3)$$

kuris kaip ir difuzijos koeficientas D sužadintose sistemose priklauso nuo sužadinimo parametro α . 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. Suprantama tai tik tam tikra idealizacija. Labai greitos vakansijų difuzijos rentgeno spinduliais sužadintuose Si kristaluose atveju $\alpha \approx 10^{-5}$ [10]. Šiuo atveju turime su Brauno judėjimu susijusią difuziją, kuriai vykstant maksimalus vakansijų arba priemaišų įsiskverbimo gylis tiesiai proporcingas \sqrt{Dt} nes dalelių vidutinis kvadratinis nuokrypis nesužadintose sistemose vienmačiu atveju [11] yra $\sqrt{2D_s t}$. Klasikiniu Fiko dėsnio pagrįsta tiesinė difuzijos lygtis aprašo tik lėtą difuziją [11] ir neaprašo priemaišų pasiskirstymo dideliuose atstumuose. Todėl klasikinė tiesinė difuzijos lygtis negali paaiškinti superdifuzijos reiškinių sužadintose sistemose, tuo tarpu netiesinė difuzijos lygtis (4.1) tiksliau aprašo difuzijos eksperimentus už klasikinę tiesinę difuzijos lygtį [11],

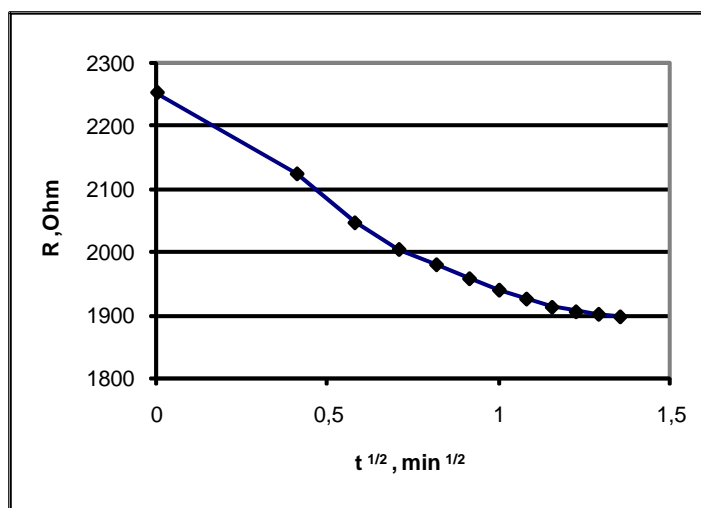
tik šiuo atveju pateiktose formulėse (4.7), (4.9) turime prilyginti $\alpha = 1$. Svarbu mokėti apskaičiuoti priemaišinių atomų arba kristalo paviršiuje sužadintų vakansijų difuzijos būdu įvestų į kristalą skaičių.

$$Q = 0.5492\beta N_s x_0, \quad (4.4)$$

čia $\beta = 1$ priemaišų atomams ir $\beta = 0.5$ vakansijoms. Gauta formulė naudojama identifikuojant ir analizuojant difuzijos procesus susijusius su kristalų laidumo ir elektrinių savybių kitimu.

Reikia pažymėti, kad pateiktas teorinis pagrindimas galioja nepriklausomai nuo to, kokie metodai taikomi kristalo sužadinimui.

Bandymų metu buvo švitintas Si korio orientacija (111), grynumas 99.999 %, (nekompensuoto Si su deguonies koncentracija 10^{18} cm^{-3}) $2R=5$ mm diametro, $d=0,3$ mm storio ritinio formos bandinys (savitasis skylinis elektrinis laidumas kambario temperatūroje $\sigma = 0.0666 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, judrumas $\mu_p = 380 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$) su uždėtais Al kontaktais tarp kurių atstumas $L = 4$ mm. Eksperimento metu varžos sumažėjimas per pirmąsias 2 minutes po Rentgeno spinduliuotės įjungimo siekė 15% (pav. 16). Tai įvyko todėl, kad p laidumo bandinys per tokį trumpą laiką buvo užkrautas labai greitomis neigiamai įelektrintomis vakansijomis, kurios yra akceptoriai [9 –10].



16 pav. Varžos priklausomybė nuo kvadratinės šaknies iš laiko (Cr vamzdelio anodinė įtampa 9 kV ir srovė 23 mA).

Eksperimentas yra sumodeliuotas, laikant, kad vakansijos į $x_0 = 0,03$ cm gylį prasiskverbė per 1,32 min. Difuzijos koeficientas D randamas pasinaudojus formule

$$x_{0D} = 1.615 \cdot (D_{1D}t_1)^{\frac{1}{6}} \cdot (D_{1D}t_1 + D_{2D}t_2)^{\frac{1}{3}}$$

$$x_0 = 1.616\sqrt{Dt}, \quad D_{-V} = 1.44 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (4.5)$$

Iš Holo efekto matavimų kambario temperatūroje [10] buvo nustatytas p – laidumo tipas ir skylių judris tiriamuose bandiniuose:

$$\mu_p = 380 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}. \quad (4.6)$$

Manome, kad skirtumas yra dėl didelės nekompensuotų O_2 priemaišų koncentracijos.

Laidumų pokytį sumažėjus varžai nuo $R_0 = 2250\Omega$ iki $R_{\min} = 1900\Omega$ dėl bandinio švitinimo minkštaisiais rentgeno spinduliais prisodrinimo vakansijomis galima rasti [6] :

$$\Delta\sigma = \Delta p \cdot e\mu_p. \quad (4.7)$$

Iš Pav. 16 duomenų gauname:

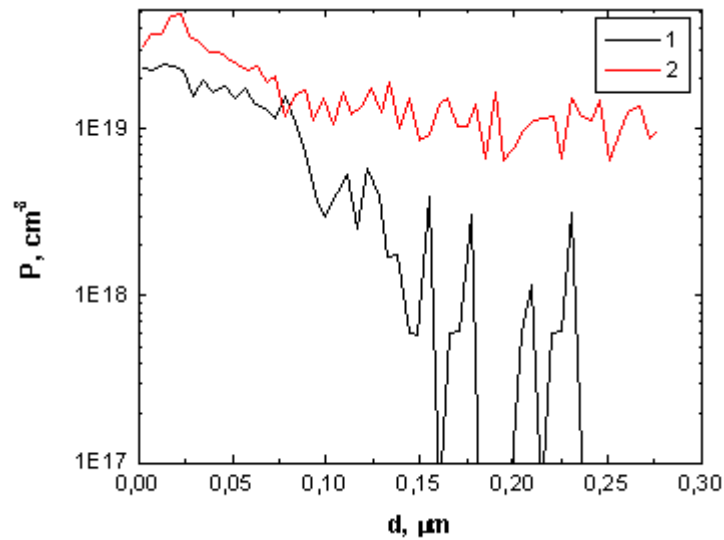
$$\Delta\sigma = 2.959 \cdot 10^{-21} / \Omega \text{cm} \quad (4.8)$$

Iš (4.7), (4.8) apskaičiuojame perteklinių krūvininkų skaičių tūrio vienete (tie krūvininkai sukelia laidumo pasikeitimą):

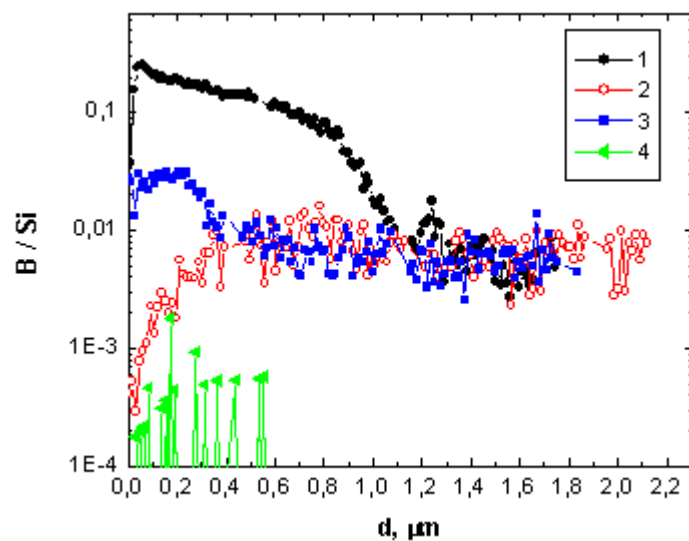
$$\Delta p = 4.867 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}. \quad (4.9)$$

Gautas rezultatas neblogai derinasi su knygoje [12] pateikta priklausomybe μ_p nuo p .

Tiesioginiai P ir B difuzijos monokristaliniame p tipo Si (specifinė varža 1900-2100 Ωcm) matavimai buvo atlikti naudojant SIMS prietaisą. Pradžioje P ir B buvo įvesta terminės difuzijos būdu, o po to veikiant 5 val. minkštais rentgeno spinduliais priemaišos persiskirstė [6]. Matavimų rezultatai pateikti Pav. 17 ir Pav. 18 iš kurių matome, kad minkštais rentgeno spinduliais (Cr anodo įtampa 9 kV, srovės stiprumas rentgeno vamzdyje 23 mA) sužadintame kristale persiskirsčiusių priemaišų nežymiai žemėjantys profiliai rodo kad priemaišos įsiskverbia daug giliau negu praktiškai išmatuota.



17 pav. SIMS išmatuotas B ir Si santykis pateiktas grafiškai: 1- B termodifuzija, 2- po 5 val. švitinimo (Cr anodas, režimas- 9 kV, 23 mA).



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

Ožė efektas p-tipo silicyje šiuo atveju gali sukurti tikrai teigiamai įkrautas vakansijas V^+ , V^{++} su energijos lygmenimis, šalia valentingumo juostos. Rezultate elektronų perėjimo nuo

valentingumo grupės į teigiamas vakansijas, jų krūviai 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. Sužadintosios neigiamos vakansijos, dalyvaujančios superdifuzijos procese, buvo surastos Si kristalo laidumo matavimuose, apšvitinto minkšta rentgeno spinduliuote. Prieš ir po gardelės relaksacijos, lygmenys vakansijų energetiniai V^- ir V^+ yra aukštesni (0.6 eV, 0.3 eV) negu V^+ , V^{++} lygmenys [6], kurie yra šalia valentinės juostos. Šiuo atveju teigiamos vakansijos didina p laidumą. Greitai difunduojančios neigiamos vakansijos yra sukuriamos elektronų perėjimo 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. Gautas boro profilis (18 pav.) iš esmės skiriasi nuo profilio, gauto termodifuzijoje, kur mes turime maksimalią boro koncentraciją pavyzdėlio paviršiuje. Fosforo difuzija silicyje (17 pav.) yra sujungta su atskiromis ir dvigubai įkrautomis akceptorinėmis vakansijomis V^{2-} . Priemaišos ir vakansijos pora (P^+V^{2-}) atsiskiria į elektroną ir P^+ , V^- . Neigiamos įkrautos vakansijos didina fosforo difuziją silicyje ir dalyvauja difuzijoje, kambario temperatūroje. Neutralios vakansijos taip pat dalyvauja boro ir fosforo difuzijoje.

5. Vakansijų difuzija

Du teoriniai metodai naudojami įvertinti vakansijų - šuolių dažnius ir aktyvacijos energijas binarinei difuzijai kristaliniuose kietuosiuose kūnuose, yra dinaminiai metodai, ir kvazicheminė teorija. Flynio dinaminis metodas taiko elastingumo teoriją difuzinės gardelės lygmenyje, tuo tarpu kvazicheminiai metodai suvienija aktyvacinę cheminę teoriją su statistiniu mechanizmu ir heuristiniu kietos būsenos modeliu, gardelės vibracinės būsenos [11]. 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 (tūkstančiai keliems milijonams) tada yra suderinta į makroskopinės sistemos kontinuumo ribines sąlygas, kad apribotų intensyvios skaičiuotinos srities dydį. Šiame skyriuje mes įnešame tam tikrą papildomą supratimą svarbių kietojo kūno savybių pritaikytų teoriniams modeliams tiriant kinetinį elgesį vakansijų įtakojamos difuzijos grynose medžiagose ir lydiniuose [11].

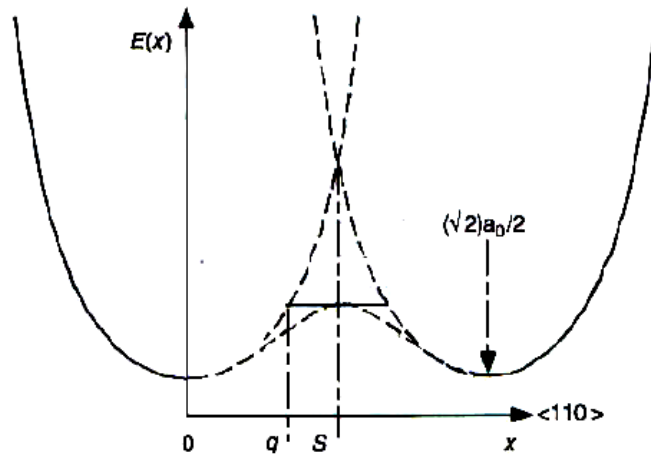
5.1 Flynio modelis

Flynio 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 būseną buvo perkelta išilgai $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ šuolio krypties [11]. Atomų - vakansijų šuolių dažnis Γ_v gali būti išreikštas paprasta forma parodant proporcingumą su Debajaus gardelės svyravimo dažniu $\nu_{Debajaus}$. Debajaus dažnis įeina į šį modelį kaip efektyvių vibracinių dažnių vidurkių sužadintų atomų kiekis, apskaičiuotas per kvantuotus elastingus sužadintus modelius (fononus) tarp ultražemo dažnio elastingos bangos iki optinio gardelės nutraukimo dažnio. Nutraukimo dažnis gardelės vibracijoms, pasirodantis Debajaus specifinio karščio modelyje, atitinka maksimumą vibracinės bangos dažnį. Vakansijų - atomų šuolių dažnis Γ_v , turi būti drastiškai sumažintas nuo Debajaus dažnio $\nu_{Debajaus}$, pritaikant tikimybę ar trupmeninę koncentraciją, kad gretima gardelės sritis yra neužimta ir, kad atomo - vakansijos pora įgijo pakankamą kinetinę energiją ir momentą, kad apsikeistų vietomis. Flynas parodė, kad vibracinis

Debajaus gardelės modelis, pakeistas kaip siūlyta, gali būti panaudotas išreiškiant vakansijos - atomo šuolių dažnį taip [11]

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

Kur elastingės energijos barjeras yra formuluojamas šia lygtimi, išreiškiant vidutiniu moduliu $\langle c_{ij} \rangle$ ir vidutiniu intensyvumu Ω , kurių abi yra medžiagos konstantos. Faktorių Δ taip pat atsiranda eksponentinės lygties rodiklyje, išreikšdamas kritinio pakeitimo santykio nuo pusiausvyros apytikriam apskaičiavimui, reikiamą pasiekti vakansijos - atomo šuoliui, būtent $\Delta = q/S$. 16 pav [11]. Schematiškai apibrėžia pakeitimą q ir S išilgai $\langle 110 \rangle$ šuolio kryptimi.



8 pav. Tarpatominis potencialas.

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 $S = \sqrt{2}a_0/4$, kur a_0 yra gardelės konstanta. Dydis $\langle c_{ij} \rangle$ lygtyje yra efektyvi elastingė konstanta, apytikriai apibrėžianti energiją eksponentinėje išraiškoje, aprašančioje laisvą elastingą migracinės energijos barjerą vakansijoms $\langle 110 \rangle$ srityje. Izotropiniam FCC kristalui ši elastingė konstanta gali būti apskaičiuojama [11]

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

Kur μ ir λ yra Laimo elastingos konstantos kietajam kūnui. Tikri FCC kristalai, žinoma, yra paprastai elastingai anizotropiniai, tokiu būdu ekvivalentiškas efektyvus elastingas laikymasis, $1/\bar{c}$ gali būti apibūrinamas, arba kitaip naudojant pavienio – kristalo elastingus koeficientus, c_{ij} ,

$$\frac{1}{\bar{c}} \cong \frac{2}{15} \left(\frac{3}{c_{11}} + \frac{2}{c_{11} - c_{12}} + \frac{1}{c_{44}} \right)$$

Aktyvacijos energija vakansijos persikėlimui buvo apskaičiuota keliems FCC metalams, naudojant pavienio – kristalo duomenis tam, kad įvertinti \bar{c} . 2 lentelėje palyginta vakansijų persikėlimo energijos, gautos eksperimentiškai keliose bendrose FCC medžiagose, su apskaičiuotais, Flyno dinamiškos teorijos, vakansijos – atomo apsikeitimais [11].

1 lentelė. Flyno teorijos ir bandymo rezultatų palyginimas

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

Sutapimas tarp teorinių paskaičiavimų ir eksperimentinių duomenų yra stebėtinai geras.

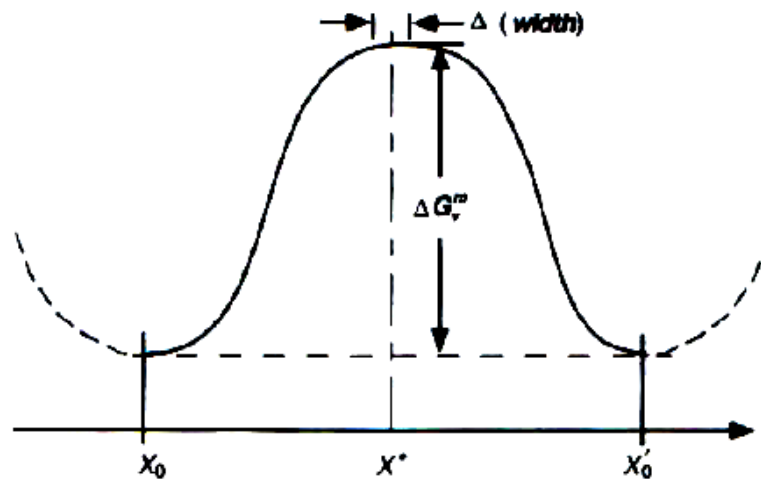
5.2 Aktyvuoti difuzijos kompleksai

Naudojantis statistinės mechanikos principais, tinkami vidurkiai yra paimti per dalijimą momentų atomo - vakansijos kompleksų, kurie gali būti panaudoti, kad apibūdintumėme apytikrius apskaičiavimus, keičiamą dažnį ir savidifuzijos koeficientą. Laikomas aktyvuotu kompleksu, leidžiant jo perėjimą per balno tašką X^* , ir šuolio baigiamas į naują pusiausvyros padėtį, atomas (m masės) ir jos (gretima) vakansija turi pasiekti momentą, $p = mv$, tinkamai nukreiptą palei

reakcijos kelią, ir tuo pačiu metu įgyti potencinę energiją, $E_{mig} = \frac{1}{2} \kappa_E (X^* - X_0)^2$ [11]. Momentas, ar greitis, riboja perėjimų kiekį kompleksų per balno plokštumos barjerą. Potencinė komplekso energija yra išreikšta per harmoninį apytikslį skaičių, naudojant atominį "spyruokliškumo" ar jėgos konstantą κ_E .

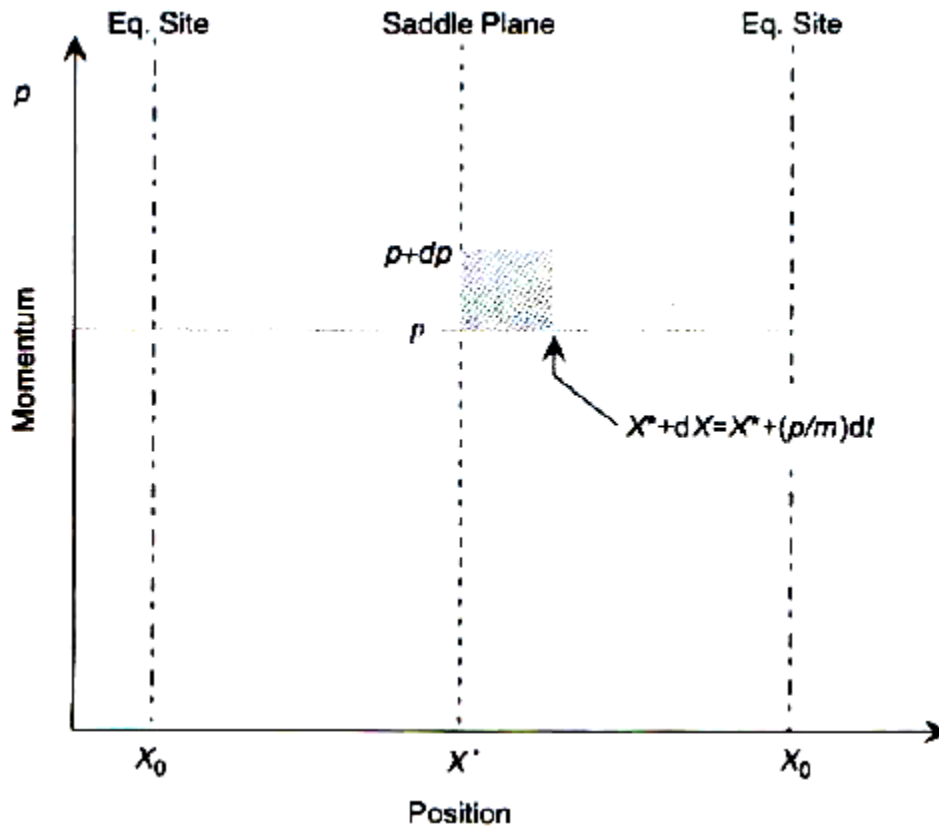
5.3 Energijos – momento fazinė erdvė

Momento ir potencinės energijos pasiskirstymui, atomo – vakansijos kompleksams, praeinantiems 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. 20 paveikslėlis vaizduoja reakcijos susidūrimų kelią [11], kai kompleksas bando šokinėti iš vienos pusiausvyros gardelės padėties, per balno plokštumą, į kitą pusiausvyros padėtį.



9 pav. Komplexo šuoliai iš vienos pusiausvyros padėties į kitą per balno plokštumą.

21 paveikslėlis rodo jungtinę tokių kompleksų fazinę erdvę [11].



21 pav. Jungtinė kompleksų fazinė erdvė.

Kiekviena koordinačių pora dvimatėje fazinėje atvaizduoja atomo – vakansijos kompleksų momentus ir potencines energijas, kaip pasiskirstymo funkcijos $E(X_0 - X, p)$ projekcijas paviršiaus plote [11]. 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 kompleksai gali būti priskirti Bolcmano pasiskirstymui. Bolcmano pasiskirstymas čia statistiškai galioja, nes energijos

reikalingos savidifuzijai yra daug didesnės negu molekulių šiluminės energijos reikšmė ($\Delta G_{\zeta}^m \gg kT$).

Potencinės ir kinetinės energijos pasiskirstymas gali būti išreikštas kaip [11]

$$E(X_0 - X, p) = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_{\text{tot}}}{kT}} = \zeta e^{-\frac{[(1/2)mv^2 + (\kappa_E/2)(X_0 - X)^2]}{kT}}. \quad (5.1)$$

Normalizacijos konstanta ζ gali būti nustatyta integruojant Bolcmano pasiskirstymą per kinetinės ir potencinės energijos ribas fazinės erdvės juostoje, kuri statistiškai apima visus populiacijos atomus - vakansija kompleksus, "reaguojančius" tipinėje gardelės srityje [11]

$$\int_{-\infty - X^*}^{\infty - X^*} \int E(X_0 - X, p) dX dp = 2(X_0 - X^*) N^*, \quad (5.2)$$

čia N^* atomų – vakansijų kompleksų skaičius vienetiniame tūryje, dešinė lygties (5.2) pusė lygina atomo – vakansijos kompleksų bendrą skaičių (turėti visas galimas potencinės ir kinetinės energijos kombinacijas) vienetiniame tūryje. Įstatę (5.1) į (5.2) gauname [11]:

$$\int_{-\infty - X^*}^{\infty - X^*} \int \zeta e^{-\frac{[(1/2)mv^2 + (\kappa_E/2)(X_0 - X)^2]}{kT}} dX dp = 2(X_0 - X^*) N^*. \quad (5.3)$$

Kinetinė energija gali būti išreikšta per momentą p

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (5.4)$$

Įstatę į (5.3) lygtį, ir įskaitę anharmoninius svyravimus $\frac{r}{3}(X_0 - X)^3$ gauname tokią išraišką:

$$\zeta \int_{-X^*}^{X^*} e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X)^3}{2kT}} dX \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp = 2(X^* - X_0) N^*. \quad (5.5)$$

Atlikus pertvarkymus ir suskaičiuavus integralus gauname

$$\zeta \left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{\kappa_E}} + \frac{r}{6\kappa_E} \left((X_0 - X^*)^2 e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2}{2kT}} - (X_0 + X^*)^2 e^{-\frac{\kappa_E(X_0 + X^*)^2}{2kT}} \right) - \left(\frac{rkT}{3\kappa_E^2} \left(e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2}{2kT}} - e^{-\frac{\kappa_E(X_0 + X^*)^2}{2kT}} \right) \right) \right) \sqrt{2m\pi kT} = 2(X^* - X_0)N^* \quad (5.6)$$

kad supaprastintume gauta reiškinį įsivedame pažymėjimus ir atliekame pertvarkymus

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

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

$$\zeta = \frac{2(X^* - X_0)N^*}{2\pi kT \sqrt{\frac{m}{\kappa_E}} + Anh \sqrt{2m\pi kT}} \quad (5.7)$$

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

$$E(X_0 - X, p) = \zeta e^{-\frac{\left[\left(\frac{p^2}{2m} \right) + (\kappa_E/2)(X_0 - X)^2 \right]}{kT}} \quad (5.8)$$

Aktyvuotų kompleksų skaičius esantis nuo mažu atstumu dX nuo balno plokštumos, turintis momentus tarp p ir $p + dp$ yra duotas antro laipsnio diferencialu [11], nustatydamas $X = X^*$ (5.8) lygtyje:

$$d^2 N^*(p) = \zeta e^{-\frac{\left(\frac{p^2}{2m} \right) + \left(\frac{\kappa_E}{2} \right) (X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3} (X_0 - X^*)^3}{kT}} dX dp \quad (5.8)$$

Greitis v , kompleksų per balno plokštumą, gali būti įvestas į (5.8) lygtį sekančiai $dX = v dt$,

$$d^2 N^*(p) = \zeta e^{-\frac{\left(\frac{p^2}{2m} \right) + \left(\frac{\kappa_E}{2} \right) (X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3} (X_0 - X^*)^3}{kT}} v dt dp \quad (5.10)$$

pasinaudojus ryšiu tarp greičio ir momento aktyvuotų kompleksų, $v = p/m$, įvedus į (5. 10) lygtį, gauname išraišką

$$d^2 N^*(p) = \zeta e^{-\frac{\left(\frac{p^2}{2m}\right) + \left(\frac{\kappa_E}{2}\right)(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{kT}} \frac{p}{m} dp dt. \quad (5.11)$$

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

$$\frac{d(dN^*(p))}{dt} = \zeta e^{-\frac{\left(\frac{p^2}{2m}\right) + \left(\frac{\kappa_E}{2}\right)(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{kT}} \frac{p}{m} dp. \quad (5.12)$$

Galime perrašyti sekančiai:

$$\frac{dN^* \langle v \rangle}{dt} = \zeta \frac{1}{m} e^{-\frac{\kappa_E (X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p dp. \quad (5.13)$$

Integralas $\int_0^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p dp$ yra lygus mkT įstačius į (5.13) lygtį gauname:

$$\frac{dN^* \langle v \rangle}{dt} = \zeta \cdot e^{-\frac{\kappa_E (X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} kT. \quad (5.14)$$

Įstatome ζ reikšmę

$$\frac{dN^* \langle v \rangle}{dt} = \frac{2(X^* - X_0)N^*}{2\pi kT \sqrt{\frac{m}{\kappa_E} + Anh\sqrt{2m\pi kT}}} \cdot e^{-\frac{\kappa_E (X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} kT. \quad (5.15)$$

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.

$$\frac{df^*}{dt} = \frac{e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} kT}{2\pi kT \sqrt{\frac{m}{\kappa_E}} + \text{Anh}\sqrt{2m\pi kT}}. \quad (5.16)$$

Kuris formaliai identišką sėkmingam atomo – vakansijos pasikeitimų dažniui Γ_v :

$$\Gamma_v = \frac{e^{-\frac{\kappa_E(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3}{2kT}} kT}{2\pi kT \sqrt{\frac{m}{\kappa_E}} + \text{Anh}\sqrt{2m\pi kT}}. \quad (5.17)$$

5.4 Minkšta rentgeno spinduliuote sužadintų metastabilių vakansijų difuzija

Kaip jau minėjome statistiniame Flynio modelyje laikoma, kad apie kiekvieną atomą egzistuoja potencialinis barjeras kurį turi įveikti atomas pereidamas į tarpmazgį ar vakansijos vietą. Kovalentiniams kristalams tokiems kaip Si, modeliuojant potencialinį barjerą deimanto tipo gardelėms naudojamas dviejų ir trijų – dalelių modelis, išreiškiantis struktūrinę energiją [13]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{1,2} V_2(1,2) + \sum_{1,2,3} V_3(1,2,3)$$

Dvimačiu atveju galime naudoti dviejų – dalelių Morzės potencialą, aprašantį potencialinį barjerą tarp dviejų atomų [13],

$$V_2(r) = A_1 e^{-\lambda_1 r} + A_2 e^{-\lambda_2 r}.$$

Šiam potencialui parametrai λ_1 ir λ_2 yra netiesiniai parametrai, koeficientai A_1 ir A_2 yra tiesiniai kintamieji, pateikti 2 lentelėje.

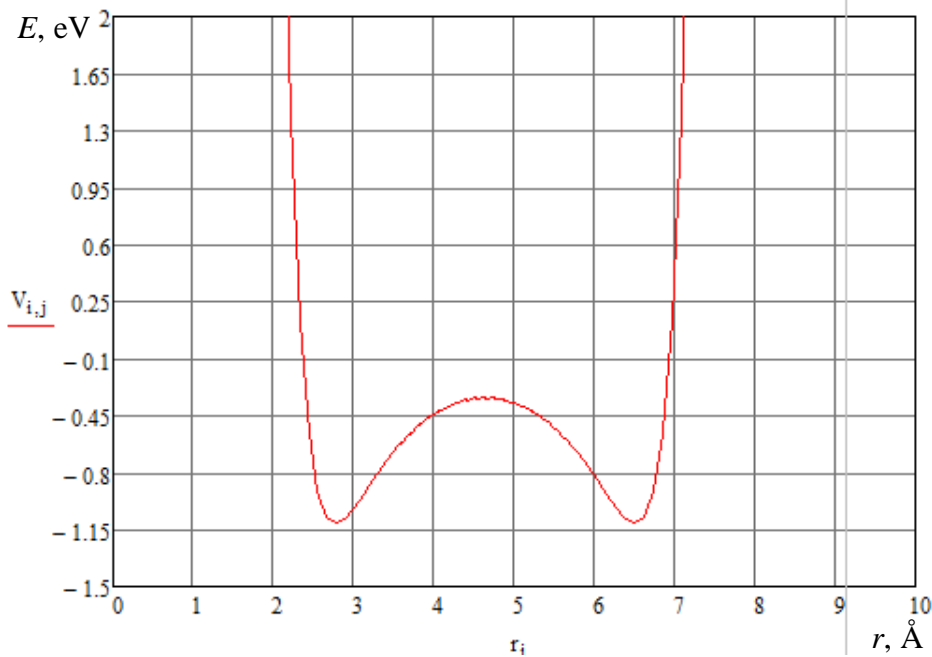
2 lentelė. Dviejų- ir trijų – dalelių potencialų parametrai.

	l, i	α_l, λ_l (Å^{-1})	A_l, C_l (eV)
Two-body	1	3.946 668	$0.268\ 2936 \times 10^5$
	2	1.191 187	$-0.425\ 9863 \times 10^2$
Three-body	0	1.246 156	$0.913\ 9775 \times 10^2$
	1	1.901 049	$0.164\ 4013 \times 10^5$
	2	1.786 959	$0.958\ 0299 \times 10^4$
	3	1.786 959	$0.666\ 3147 \times 10^4$
	4	1.786 959	$0.398\ 7710 \times 10^4$
	5	1.786 959	$0.204\ 6722 \times 10^4$
	6	1.786 959	$0.701\ 8867 \times 10^3$

Pasinaudoję šiuo potencialu galime sumodeliuoti potencialą atomas – vakansija – atomas, atsižvelgiant į tai, kad Si kristalas 2,32 Å atstumu [13] turi pusiausvyros padėtį,

$$V_2(r) = A_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot r} + A_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot r} + A_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot (4 \cdot 2.32 - r)} + A_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot (4 \cdot 2.32 - r)}$$

Pasinaudoję lentelėje pateiktais duomenimis, ir atstumą r imdami didesnę nei Si gardelės konstanta ($a = 5,431$ Å [14]) galime nubrėžti $V(r)$ priklausomybės grafiką (22 pav.)



10 pav. Sistemos atomas – vakansija – atomas potencialas.

Šiuo atveju potencialas tarp atomo – vakansijos – atomo nukrypsta nuo parabolės, iš grafiko matyti, kad atomui pereiti į vakansijos vieta reikia žymiai mažiau energijos nei į tarpmazgį.

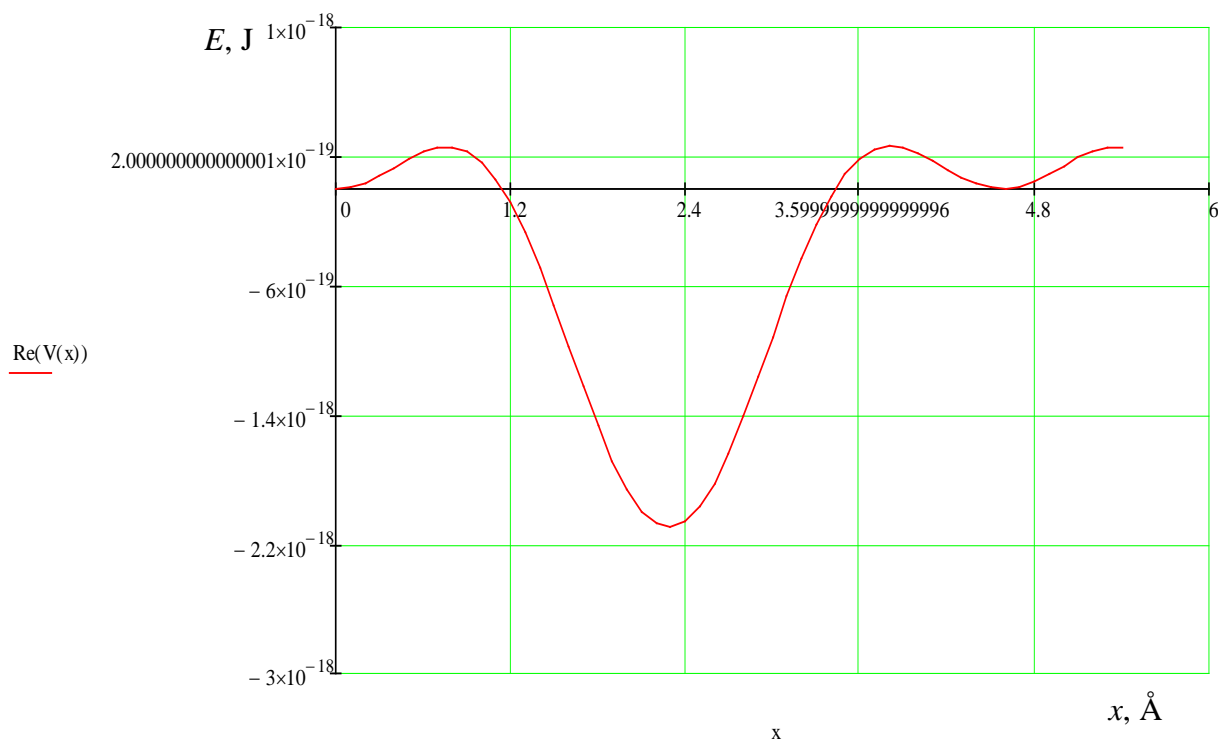
Dar tiksliau įvertinti potencialinį barjerą esantį tarp atomo ir vakansijos galime naudodami anharmoninį Morzės potencialą [15]

$$V(x) = D_e \cdot (\exp(-\beta \cdot x) - 1)^2.$$

Kuris nėra idealiai parabolinis: potencialas tampa silpnesnis didesniu atstumu nuo atomo. Lengviems izotopams vibracinių svyravimų amplitudė yra didesnė nei sunkiems, todėl jų banginė funkcija yra labiau anharmoninė. Čia D_e yra atomo aktyvacijos energija, Si kristalui $D_e = -3,274 \text{ eV}$ [14]. Mažiams atstumams x , Morzės potencialas aproksimuoja harmoninį potencialą, apibūdinama tamprumo konstanta $\kappa_E = 2D_e\beta^2$. Kurią galime rasti žinodami atomų vibracinius dažnius ω , $\kappa_E = \omega^2 m$, $\omega = \frac{k \cdot \Theta}{\hbar}$ mūsų atveju Debajaus temperatūra Si kristalui

$\Theta = 640 \text{ K}$ [14] iš čia $\kappa_E = 32,6 \text{ N/m}$. Taigi žinodami κ_E galime nustatyti parametą $\beta = \sqrt{\frac{\kappa_E}{2D_e}}$.

Žinodami visus reikiamus parametrus galime nubrėžti $V(x)$ grafiką (24 pav.)



11 pav. Anharmoninis Morzės potencialas.

Iš grafiko matyti, kad suteikus atomui energijos jis gali peršokti į tarpmazgį, arba pereiti į metastabilią būseną. Metastabilioje būsenoje suteikus papildomos energijos jis gali grįžti į pradinę padėtį arba pereiti į tarpmazgį.

Apibendrinant rezultatus matyti, kad vakansijoms potencialinis barjeras yra mažesnis kuris dar priklauso ir nuo vakansijų tipo nes skiriasi jų energija [5].

Priklausomai nuo vakansijų tipo keisis ir šuolių dažnis Γ_v taip pat ir difuzijos koeficientas D . Šuolių dažnį galime rasti pasinaudoję (5.17) formule, norint tyrinėti rentgeno spinduliuote palaipsniui sužadinamas vakansijas įsivedame temperatūrinę funkciją $T(t) = -\frac{1}{b \ln(z)}$,

parametrą b išreiškdami per sužadinimo parametrą α , $b = \frac{k(\alpha - 1)}{E_{mig}}$ [8]. Atlikę pertvarkymus

gauname

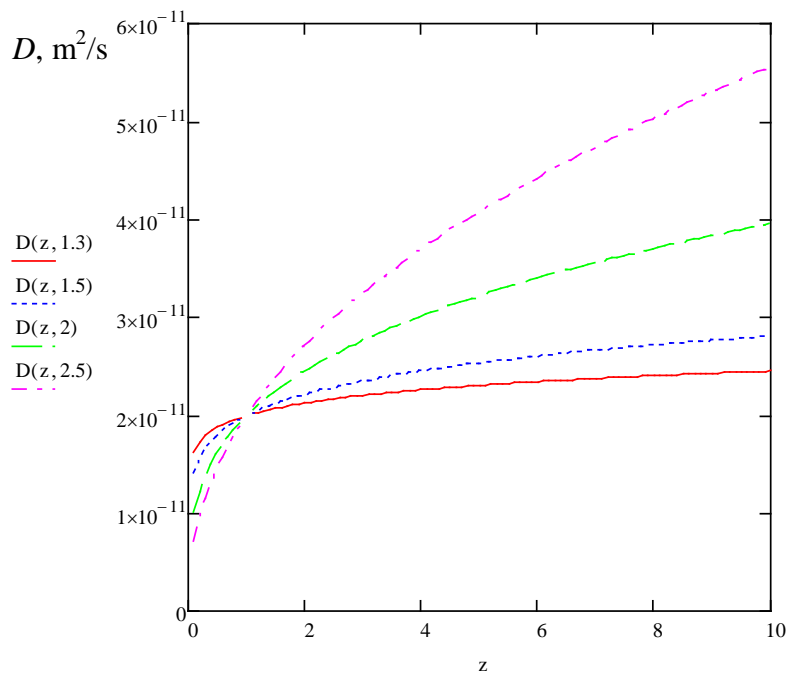
$$\Gamma_{\nu} = \frac{\frac{\left(\kappa_E(X_0 - X^*)^2 + \frac{r}{3}(X_0 - X^*)^3\right)(\alpha - 1)}{2E_{mig}}}{z} \left(-\frac{k}{b \ln(z)} \right) \\ - \frac{2\pi E_{mig}}{(\alpha - 1) \ln(z)} \sqrt{\frac{m}{\kappa_E}} + Anh \sqrt{\frac{2m\pi E_{mig}}{(\alpha - 1) \ln(z)}}$$

Pasinaudoję sąryšiu tarp difuzijos koeficiento ir šuolių dažnio [16] galime teoriškai įvertinti difuzijos koeficientus skirtingų tipų vakansijoms [11], žinodami sužadintų vakansijų energijas

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

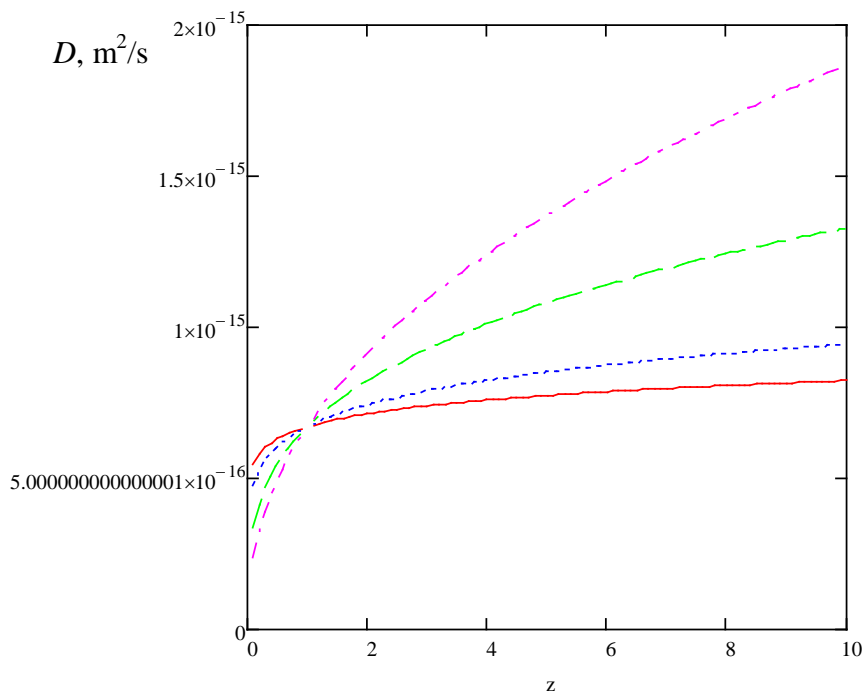
Rentgeno spinduliuote sužadintų vakansijų energijas galime nustatyti pasinaudoję 10 paveikslėliu, vakansijos V^{-} energija yra apie $V^{-} \approx 1,08eV$, $V^0 \approx 0,82eV$, $V^{+} \approx 0,54eV$, $V^{++} \approx 0,27eV$. Žinodami migracijos energiją Si atomui $E_{mig} = 1,37eV$ [14] galime nubrėžti difuzijos koeficiento priklausomybės nuo z , $D=f(z)$ grafikus (25, 26, 27, 28 pav.), čia $z = \frac{t}{t_0}$ [8] kur t_0 yra vakansijų gyvavimo trukmė. Parametras $\alpha > 1$ kai kristalas palaipsniui sužadinamas rentgeno spinduliuote.

Vakansijai $V^{-} \approx 1,08eV$ gauname sekantį priklausomybės $D(z, \alpha)$ grafiką.



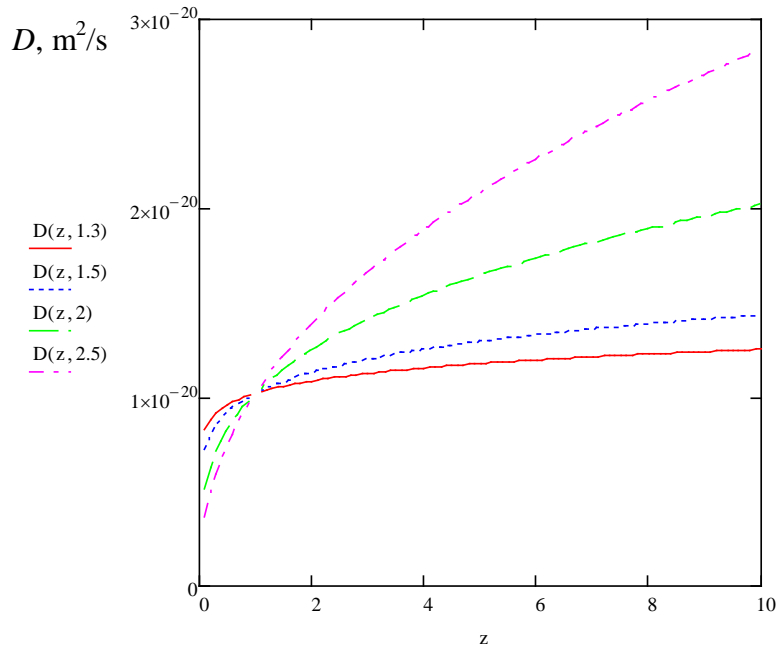
12 pav. Difuzijos koeficiento D priklausomybė nuo vakansijų gyvavimo trukmių skaičiaus z , skirtingoms α reikšmėms. Vakansijai $V^- \approx 1,08eV$.

Vakansijai $V^0 \approx 0,82eV$.



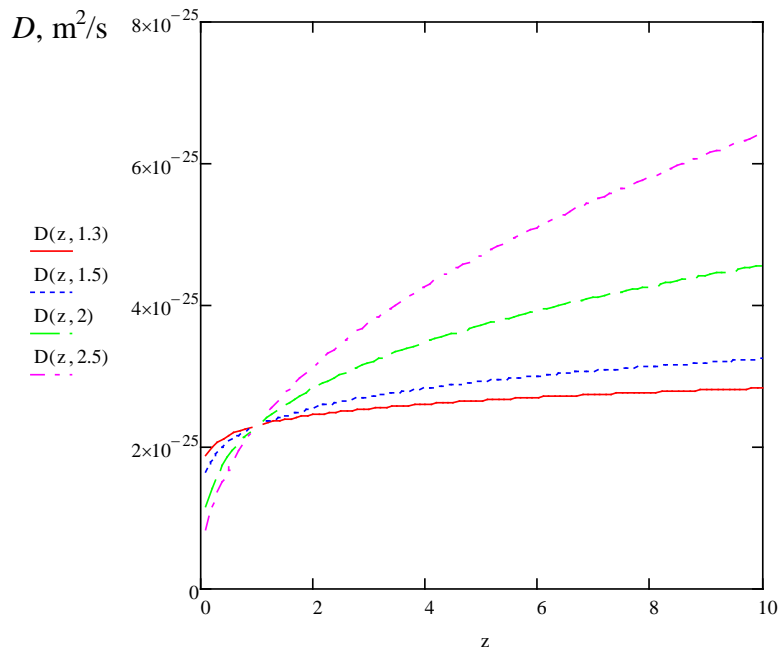
13 pav. Difuzijos koeficiento D priklausomybė nuo vakansijų gyvavimo trukmių skaičiaus z , skirtingoms α reikšmėms. Vakansijai $V^0 \approx 0,82eV$.

Vakansijai $V^+ \approx 0,54eV$.



14 pav. Difuzijos koeficiento D priklausomybė nuo vakansijų gyvavimo trukmių skaičiaus z , skirtingoms α reikšmėms. Vakansijai $V^+ \approx 0,54eV$.

Vakansijai $V^{++} \approx 0,27eV$.



15 pav. Difuzijos koeficiento D priklausomybė nuo vakansijų gyvavimo trukmių skaičiaus z , skirtingoms α reikšmėms. Vakansijai $V^{++} \approx 0,27eV$.

Iš gautų grafikų matyti, kad judriausios yra neigiamos vakansijos, jų difuzijos koeficientai didžiausi. Taip pat galime pastebėti, kad difuzijos koeficientas priklauso ir nuo parametro α , didėjant parametro vertei didėja ir difuzijos koeficientas. Parametras α yra proporcingas tikimybei, kad atomas, ar vakansija yra sužadintoje būsenoje $P(t) = \frac{\omega(E_2)}{\omega(E_1)} = z^{\alpha-1}$ [8].

Didėjant parametro, α vertai didėja ir tikimybė, kad atomas ar vakansija yra sužadintoje būsenoje.

Išvados

1. Minkšta rentgeno spinduliuote generuota superdifuzija vykstanti kambario temperatūroje, yra tūkstančius kartų greitesnė už įprastą difuziją. Rentgeno spinduliuote generuotos difuzijos koeficientai gaunami tokie tarsi kristalas būtų pakaitintas iki $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.
2. Vakansijos turi skirtingus krūvius ir energijas priklausomai nuo susidariusių tarpatominių ryšių.
3. Naudojant statistinės fizikos metodus suradome ryšį tarp difuzijos koeficientų ir gardelės virpesius charakterizuojančių parametrų. Difuzijos koeficientas priklauso nuo šuolių dažnio Γ_v , gardelės konstantos a , sužadintų vakansijų energijos.
4. Pasinaudojus tarpatominiais potencialais, įvertinome potencialinius barjerus tarp greta esančių atomų ir vakansijų.
5. Pasinaudoję temperatūrine funkcija $T(t) = -\frac{1}{b \ln(z)}$ įvertinome sužadinimo tikimybę, kuri priklauso nuo parametro α , priklausančio nuo gardelės atomų sužadinimo energijos vertės.
6. Sumodeliavus difuzijos procesą matyti, kad neigiamai įkrautos vakansijos yra judresnės, jų difuzijos koeficientas yra didesnis. Kuo ilgiau kristalas veikiamas rentgeno spinduliuote tuo labiau didėja difuzijos koeficientas.

Naudota literatūra

1. A. Tamašauskas, J. Vosylius, I. Požėla. Fizika 4 Vilnius (1995).
2. Šlekienė V. Kietojo kūno fizikos paskaitų konspektas. Prieiga per internetą: http://su.lt/bylos/fakultetai/gamtos_mokslu/Fizikos_katedra/kkf%201.pdf
3. P. K. Kaškarovas. Taškinių defektų susidarymas puslaidininkiniuose kristaluose. Maskva, (1999).
4. G. D. Watkins, EPR of defects in Semiconductors: Past, Present, Future, Kietojo kūno fizika, 41 tomas, 5 leidimas (1999).
5. G. D. Watkins, Intrinsic defects in silicon, Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 3, Is. 4, 227 (2000).
6. 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).
7. A.J. Janavičius, Method for solving the nonlinear diffusion equation, Phys. Lett. A. 224, p. 159-162 (1997).
8. A.J. Janavičius, The nonlinear diffusion in the nonisothermal case, Acta Phys. Pol. A 93, No. 3, 505 (1998)
9. 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).
10. A.J. Janavičius, J. Banys, R. Purlys and S. Balakauskas, The diffusion coefficient of vacancies excited by X-rays in monocrystalline Si, Lith. J. of Phys., Vol. 42, No. 5, p.337-340 (2002).
11. Martin Eden Gliksman, Diffusion in Solids, John Wiley and Sons, Inc. , New York, 2000,p. 472.
12. Dargys, J. Kundrotas, Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and Vilnius, Science and Encyclopedia Publishers, 1994, p. 262.
13. R. Biswas and D. R. Hamman, Interatomic Potentials for Silicon Structures and Energies, Phys. Rev. Lett. 55, p. 2001-2004 (1985).
14. Properties of Silicon - El-Cat.com, Prieiga per internetą: <http://www.el-cat.com/silicon-properties.htm>
15. M. D. McCluskey, Local vibrational modes of impurities in semiconductors, Appl. Phys. Rev., Vol. 87, No. 8, p. 3593 (2000).
16. V. Rumbauskas, Investigation of diffusion parameters of metastable vacancies in crystal Silicon, 54th scientific conference for young students of physics and natural science, Faculty of Physic, Vilnius University, p 221 (2011).