

**ŠIAULIŲ UNIVERSITETAS**  
**GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**  
**FIZIKOS KATEDRA**

**DARIUS VIRBUKAS**

**STRUKTŪRINIŲ INTARPŲ KIEKIO SAFYRO  
GARDELĖJE TEMPERATŪRINĖ PRIKLAUSOMYBĖ**

**MAGISTRO DARBAS**

Mokslinis vadovas  
dr. Romaldas PURLYS

**Šiauliai, 2007**



## **Anotacija**

Šiame darbe sprendžiama struktūrinių intarpų kiekio safyro gardelėje temperatūrinės priklausomybės problema.

Darbo apimtis 38 lapai. Darbą sudaro įvadas, dvi dalys, išvados, naudotos literatūros sąrašas ir priedai. Darbe pateikiami 23 paveikslai.

Įvade trumpai pateikiama, kodėl pasirinkta ši darbo tema, iškeliami darbo problema, tikslai, uždaviniai ir metodai.

Pirmoje dalyje pateikiama teorinė medžiaga, kurioje apžvelgiama kietųjų kūnų klasifikacija, medžiagų struktūra, kristalų defektai, struktūros tyrimo metodai, Brego dėsnio panaudojimas defektų tyrimui

Antroje dalyje supažindinama su darbo metodika, prietaisais ir priemonėmis kurios naudojamos atliekant tyrimą. Pateikiami tyrimo rezultatai.

Panaudojant minkštosios rentgeno spinduliuotės sukeltą vakansijų generavimą, ateityje galima tikėtis naujų prietaisų gamybos technologijų.

Prieduose pateikiama kompaktinė plokštelė.

## **Annotation**

Temperature dependency on structural interspace quantity of sapphire in grating, is surveyed in this work.

The size of the work is 38 pages. The paper consists of an introduction, two major parts, conclusions, a list of bibliography, and appendixes. There are 23 pictures enclosed.

The theme, problems, aims, goals, and methods are shortly presented in the introductory part.

The first part introduces theoretical material that reviews classification of solid-state, composition agent, defects of crystals, composition research methods, Bregg law use researching defects

The second part presents methodology of the work, and devices used in the research. It contains the results of the research.

In future using vacancies generation evoked by irradiated soft x-rays the development of the new producing technologies can be hoped.

Appendixes contain the CD.

# Turinys

Įvadas.....	4
1. Literatūros apžvalga .....	6
1.1. Kietųjų kūnų klasifikacija.....	6
1.2. Medžiagų struktūra .....	7
1.2.1. Safyro kristalinė struktūra .....	7
1.3. Kristalų defektai .....	8
1.4. Struktūros tyrimo metodai .....	9
1.5. Brego dėsnio panaudojimas defektų tyrimui .....	12
2. Darbo teorija .....	15
2.1. Darbo metodika .....	17
2.2. Darbo rezultatai .....	20
2.2.1. Difrakcinio spektro smailės intensyvumas ir kristalo gardelės vidutinių kvadratinų nuokrypų nustatymas.....	20
2.2.2. Defektuotos safyro kristalo dalies nustatymas .....	30
Išvados .....	36
Literatūra .....	37
Priedai (CD)	

## Ivadas

Safyras (*chem.*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vienas iš įvairiausių atsparių mineralų, labai kietas, kietiausias po deimanto. Šiuo metu yra gaminami safyro monokristaliniai padėklai, skirti mikroschemų gamybai. Safyras tai pat naudojamas aukštos įtampos izoliatoriams, laboratoriniams instrumentams ir bandinių laikymo indams, dujinių lazerių indams gaminti.

Norint sukurti aukštos kokybės prietaisus, reikalingos aukštos kokybės medžiagos. Todėl atsiranda vis didesnis poreikis nustatyti įvairių medžiagų fizikines savybes, kristalų atominę sandarą bei jų grynumo laipsnį. Šiais tyrimais ir užsiima kietojo kūno fizika.

Rentgeno spinduliuotės sąveika su medžiaga yra svarbi, tiriant jos struktūrines charakteristikas, todėl svarbu žinoti rentgeno spinduliuotės poveikio safyro kristalinei gardelei rezultatus. Medžiagų savybės priklauso nuo kristalo struktūrą iškraipančių defektų. Švitinimo minkštąja rentgeno spinduliuote metu gali susidaryti vakansijos, kurios kaip ir kiti kristalo struktūros defektai gali įtakoti medžiagų elektrines ir mechanines savybes. Žinoma, kad vakansijų migracija yra atominės difuzijos ir dislokacijų augimo kristale pagrindinė priežastis (Janavičius, 2006).

Šiuolaikinės kietųjų kūnų fizikos pamatai buvo padėti XX a. pradžioje. Pagrindinės dvi kietųjų kūnų fizikos šakos yra metalų fizika ir puslaidininkų fizika. Iki Antrojo pasaulinio karo kietųjų kūnų fizika buvo visų pirma metalų fizika, tačiau po karo į priekį išsiveržė puslaidininkų fizikinių savybių tyrimai ir tebedominuoja iki šiol, visų pirma, dėl išskirtinio vaidmens, tenkančio puslaidininkiams šiuolaikinėje mikro – ir optoelektronikoje.

Medžiagos atominės struktūros tyrimo metodai yra difrakciniai metodai. Todėl skirtingai nuo mikroskopinių metodų medžiagos struktūra gaunama ne kaip objekto padidintas vaizdas, o gaunama skaičiavimo būdu pagalba apdorojant eksperimentiškai gautus difrakcinius vaizdus. Todėl naudojamas bangos ilgis turi būti lygus atomo matmenims.

Šiuo metu yra naudojami rentgeno, elektronų ir neutronografiniai metodai struktūrai tirti. Skirtumas tarp jų remiasi skirtinga rentgeno spindulių, elektronų ir neutronų sąveika su medžiaga. Bendra tarp jų tai, kad jie remiasi bendra elastingos sklaidos teorija.

Iš principo yra galima bet kokių dalelių difrakcija nuo kristalo, jei jų de Broglie bangos ilgis tenkina  $\lambda \sim a$  sąlyga (Киттель, 1978).

Dėl panaudojimo paprastumo pagrindinis kristalų struktūros nustatymo būdas, tai Rentgeno spinduliai (X-spindulių) arba Rentgeno spindulių difrakcija.

Šiuo metu rentgeno spinduliuotės difrakcija yra pagrindinis instrumentas kristalų struktūros ypatybėms nustatyti (Purlys, 2005).

Šio darbo metu buvo naudojama Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija. Safyro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bandinys apšvitinimas minkštąja Rentgeno spinduliuote kurių energija 1200-1400eV. Bandymas buvo atliekamas nustačius  $U_a = 16\text{kV}$ ,  $I_a = 25\text{mA}$  bandinys buvo švitinamas 4-6 val. ir tuo pat metu matuojamas intensyvumas.

Tyrimai buvo atliekami Vilniaus Universiteto, Fizikos fakulteto, Kietojo kūno elektronikos katedroje, vadovaujant Docentui daktarui Romaldui Purliui.

## **Problema**

Temperatūros įtaka safyro difrakciniam spektrui.

## **Tikslas**

Nustatyti rentgeno spindulių sklaidos priklausomybę nuo temperatūros, safyro kristale.

## **Uždaviniai**

1. Išanalizuoti defektų įtaką kristalo difrakciniam spektrui mokslinėje, dalykinėje bei metodinėje literatūroje;
2. Tyrimo stendo sudarymas;
3. Defektų analizė;
4. Rezultatų apdorojimas.

## **Metodai**

1. Literatūros analizė;
2. Rentgenografinis kristalų tyrimas.

# 1. Literatūros apžvalga

## 1.1. Kietųjų kūnų klasifikacija

Pagal molekulių arba atomų išsidėstymą erdvėje kietieji kūnai dažniausiai klasifikuojami į kristalinius ir amorfinius. Tokį skirstymą sąlygoja lydymosi ir kristalizacijos ypatumai, įvairių fizinių savybių priklausomybė nuo krypties ir kt.

Kietieji kūnai, kuriuose atomų branduoliai išsidėstę labai tvarkingai – periodiškai. Tokie kietieji kūnai vadinami kristalais. Kristaliniai kūnai skirstomi į monokristalinius ir polikristalinius. Polikristalinius kūnus sudaro daugybė susijungusių, netaisyklingai orientuotų monokristalėlių (Matulis, 2002).

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 (Markevičius, 1999).

Kietojo kūno savybės priklauso nuo atomų kristalinėje gardelėje išsidėstymo. Tie patys atomai, išsidėstę skirtinga tvarka, sąlygoja skirtingas medžiagos savybes. Anglies atomai suodžiuose išsidėstę netvarkingai. Skirtinga jų išsidėstymo tvarka sąlygoja grafito minkštumą, deimanto kietumą ir įdomias fulereno elektrines, chemines savybes. Yra kristalinių medžiagų, kurių atomų išsidėstymo gardelėje variantų gali būti daug daugiau (Al ir Si junginiai su deguonimi, cemento komponentės ir t.t.). Norint tokias medžiagas efektyviai pritaikyti praktiniais tikslais, svarbu nustatyti jų struktūrą, kontroliuoti įvairius technologinius procesus, kurių metu pilnai arba dalinai keičiasi atomų kristalinėje gardelėje išsidėstymas. (Purlys, 2005).

Monokristalinės struktūros medžiagos pasižymi savybių anizotropija. Tai reiškia, kad medžiagų charakteristikų savybės priklauso nuo jų nustatymo krypties.

Amorfiniai kūnai yra izotropiniai. Kristalų anizotropija apibūdinama vidinės struktūros ypatumais. Amorfinė būseną nėra stabili, ir tam tikrose sąlygose amorfiniai kūnai kristalizuojasi – pereina į tvarkingą būseną. Toks perėjimas vyksta savaime.

Amorfiniais vadiname tokius kūnus, kurių atomai ir molekulės išsidėsčiusios netvarkingai, nors ir pastebimas tam tikras ( $10\text{\AA}$  atstumuose) tvarkingas išsidėstymas, dažnai vadinamas artimąja tvarka. Amorfinius kūnus galima nagrinėti kaip peršaldytus skysčius su dideliu klampumo koeficientu.

## 1.2. Medžiagų struktūra

Medžiagų struktūrą galima nagrinėti mikroskopiniame ir makroskopiniame lygyje. Medžiagos mikrostruktūra suprantama kaip elementariųjų dalelių (atomų, jonų, molekulių) išdėstymo charakteris. Jei šios dalelės erdvėje išsidėstę sistemingai – tai kristalinė struktūra. Jei dalelės išdėstytos chaotiškai – tai amorfinė struktūra.

Makro – struktūra suprantama kaip atskirų sričių formavimo charakteris medžiagoje. Šių sričių matmenys viršija molekulių didį ir turi specifines savybes. Tai feromagnetikų ir segnetoelektrikų duomeninė struktūra. Įvairios medžiagos gali turėti porėtą, sluoksniuotą, pluoštinę struktūras (Markevičius, 1999).

### 1.2.1. Safyro kristalinė struktūra

Kristalo modelyje atomo branduolys ir jo vidinių sluoksnių elektronai sudaro vieną darinį, o jų visuma – gardelės joninį kamieną. Pastarasis kuria periodinį elektrinį lauką, kuriame juda išorinio sluoksnio valentiniai elektronai. Vadinasi, iš modelio išplaukia, kad kristalas yra joninio kamieno ir valentinių elektronų darinys (Požėla, 2003).

Kristalinė struktūra gaunama tada, kai elementariosios medžiagos dalelės (atomai, jonai, molekulės) išsidėstę dėsningai kristalinės gardelės mazguose. Idealių kristalų nėra, jie gali būti tik realūs. Idealus kristalas – tai teorinis modelis, kuris žymiai paprastesnis už realų kristalą. Modelyje kristalinė gardelė ideali, o ją sudarančios dalelės stabilios.

Realus kristalas neturi nė vienos šių savybių. Kristalinė gardelė yra tobula tik tam tikru laipsniu ir priklauso nuo defektų kiekio. Pagrindiniai defektai: tuščia vieta kristalinės gardelės mazge arba papildoma dalelė tarp mazgų. Kristalo elementariosios dalelės dėl šilumos poveikio juda. Augant temperatūrai judėjimo intensyvumas didėja. Prie lydymosi temperatūros kristalinė gardelė visiškai suyra. Žemėjant temperatūrai dalelių dėsningumo laipsnis didėja.

Realūs kristalai, pasižymintys labiausiai pasiekiamu kristalinės gardelės tobulumo laipsniu, vadinami monokristalais. Jie gali būti gamtiniai arba sintetiniai. Pagal savybes monokristalai labiausiai atitinka teorinį idealaus kristalo aprašymą. Daugelyje realių kristalų yra daug defektų ir dėsningumai pasikartoja tik tam tikroje, palyginti mažoje srityje, kuri vadinama kristalitu. Medžiagą sudaro didelis skaičius kristalitų, turinčių skirtingus matmenis ir formą. Tai polikristalai.

Safyras (*chem.*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vienas iš įvairiausių atsparių mineralų, labai kietas, kiečiausias po deimanto. Šiuo metu yra gaminami safyro monokristaliniai padėklai, skirti mikroschemų gamybai. Safyras tai pat naudojamas aukštos įtampos izoliatoriams, laboratoriniams instrumentams ir bandinių laikymo indams, dujinių lazerių indams gaminti.

Rentgeno spinduliuotės sąveika su medžiaga yra svarbi, tiriant jos struktūrinės charakteristikas, todėl svarbu žinoti rentgeno spinduliuotės poveikio safyro kristalinei gardelei rezultatus. Medžiagų savybės priklauso nuo kristalo struktūrą iškraipiančių defektų. Švitinimo minkštąja rentgeno spinduliuote metu gali susidaryti vakansijos, kurios kaip ir kiti kristalo struktūros defektai gali įtakoti medžiagų elektrines ir mechanines savybes. Žinoma, kad vakansijų migracija yra atominės difuzijos ir dislokacijų augimo kristale pagrindinė priežastis (Janavičius, 2006).

Safyras yra korundo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atmaina, turinti geležies ir titano priemaišų. Safyro kristalinė gardelė yra artima silicio gardelei (<http://213.190.52.9>).

### 1.3. Kristalų defektai

Realūs kristalai yra toli nuo idealaus iš taisyklingų atomų eilių sudaryto modelio. Kristale visada yra defektų, kurie keičia jo kietumą, skaidrumą, elektrinį laidumą, jautrumą šviesai ir t.t. (Purlys, 2005).

Realiame kristale daugelis savybių priklauso ne tik nuo kristalo struktūros, bet ir nuo struktūros defektų. Realiame kristale visada yra nukrypimų, kurie keičia jo savybes.

Nukrypimas nuo tobulosios gardelės vadinamas defektu. Jie gali būti laikinieji ir pastovūs. Laikinieji defektai atsiranda, kai kristalą paveikiame mechaniškai, šiluminiais ir elektromagnetiniais svyravimais ir t.t. (pasireiškia dėl kristalinės gardelės mazgų šiluminių virpesių apie pusiausvyros padėtis) (Шаскоўльская, 1984).

Pastovūs defektai gali būti taškiniai (vakansijos, priemaišos), linijiniai (dislokacijos), plokštuminiai (kristalitų ribos) ir tūriniai (poros, įtrūkimai) (Кашкаров, 1999).

Taškiniai kristalo defektai gali atsirasti aukštoje temperatūroje. Atomų šiluminių virpesių energija kristale pasiskirsto netolygiai. Kai kurie atomai gali įgyti tiek energijos, kad jos pakanka suardyti ryšiams su gretimais atomais. Tokie atomai palieka pusiausvyros padėtį gardelės mazge. Taip atsiranda tuščias kristalo gardelės mazgas (vakansija) ir dislokuotas tarp mazgų atomas. Tokio tipo defektai vadinami Frenkelio (Френкель) defektais.

Vakansija gali atsirasti, išgaravus atomui iš kristalo paviršinio sluoksnio, o po to įsiskverbti į kristalą. Tokio tipo defektai vadinami Šotkio (Schottky) defektais.



Taškinių defektų priežastis dar gali būti kito tipo – priemaišų – atomai arba jonai gardelės mazguose arba tarpmazgiuose.

Linijiniai defektai dar vadinami dislokacijomis. Dislokacijos apima kelių šimtų ar tūkstančių gardelės periodų sritis. Kristalo viduje nutrūkus vienai kristalo atominėi plokštumai, jos kraštas sudaro kraštinę dislokaciją, kurios ašis yra atominės pusplokštumos kraštas (Štaras, 1995).

Taškiniai defektai ir dislokacijos gali judėti kristale. Šis jų judėjimas gali žymiai pabloginti reikalingas kristalo charakteristikas. Taškiniai defektai atlieka naudingą vaidmenį formuojant puslaidininkinių medžiagų reikalingas savybes, o dislokacijų judėjimą stengiamasi suvaržyti. Kuo daugiau defektai iškreipia taisyklingą kristalo struktūrą, tuo žymesnis rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailių intensyvumo sumažėjimas, tuo didesnis jas atitinkančių sklaidos kampų pokytis ir tuo daugiau pakinta bendras difrakcinis vaizdas (Purlys, 2005).

Dėl vienos kristalo dalies šlities kitos kristalo dalies atžvilgiu atsiranda sraigtinė dislokacija. Sraigtinės dislokacijos atveju atominės plokštumos susijungia, sudarydamos sraigtinį paviršių.

Plokštuminiai defektai atsiranda dėl kristalo paviršinio sluoksnio užteršimo, veikiant deguoniui, vandens garams ir kitiems aplinkos faktoriams. Dar gali būti ir vidiniai paviršiniai defektai polikristalus sudarančių monokristalinių grūdelių paviršiuose.

Kiaurymės ir kanalai kristalo viduje laikomi tūriniais defektais. Jie susidaro trūkstant atomų ar jonų arba esant kristale dujų ar priemaišų intarpams (Štaras, 1995).

#### 1.4. Struktūros tyrimo metodai

Medžiagos atominės struktūros tyrimo metodai yra difrakciniai metodai. Todėl skirtingai nuo mikroskopinių metodų medžiagos struktūra gaunama ne kaip objekto padidintas vaizdas, o gaunama skaičiavimo būdų pagalba apdorojant eksperimentiškai gautus difrakcinius vaizdus. Todėl naudojamas bangos ilgis turi būti lygus atomo matmenims.

Šiuo metu yra naudojami rentgeno, elektronų ir neutronografiniai metodai struktūrai tirti. Skirtumas tarp jų remiasi skirtinga rentgeno spindulių, elektronų ir neutronų sąveika su medžiaga. Bendra tarp jų tai, kad jie remiasi bendra elastingos sklaidos teorija.

Iš principo yra galima bet kokių dalelių difrakcija nuo kristalo, jei jų de Broglie bangos ilgis tenkina  $\lambda \sim a$  sąlyga (Киттель, 1978).

**Rentgeno spindulių difrakcija.** Rentgeno spindulių difrakcija paprastai interpretuojama kaip interferencija antrinių bangų, kurias spinduliuoja atomai, reaguodami į

krintančią, pirminę bangą. Tegul  $\lambda$  bandinį krenta monochromatinė plokščia banga. Reaguodamas į ją, kiekvienas kūno atomų spinduliuoja antrines to paties dažnio bangas (Иверонова, 1972). Šios bangos interferuoja tik tam tikromis kryptimis, kuriomis ir sklinda suminė antrinė banga. Jei krintančios bangos ilgis yra optiniame diapazone,  $\lambda \approx 4000-7000 \text{ \AA}$ , tai antrinių bangų superpozicija sąlygoja įprastinį optinį lūžį. Jei bangos ilgis yra kristalinės gardelės periodo eilės,

$$\lambda \sim a, \quad (1)$$

tai antrinės bangos sumuojasi į difragavusius spindulius, kurių sklidimo kryptys iš esmės skiriasi nuo krintančio spindulio krypties.

Taigi difrakcija bus stebima, jei krintančios bangos ilgis tenkina (1) sąlygą. Difraguoti gali ne tik Rentgeno spinduliai, bet ir elektronai ar lėti neutronai. Jų dispersijos dėsniai,

$$\varepsilon = \hbar ck, \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}, \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n},$$

(kur  $k = 2\pi/\lambda$  – banginis vektorius,  $m_0$  ir  $m_n$  – elektrono ir neutrono masės) parinkus energiją  $\varepsilon$ , leidžia patenkinti  $\lambda \sim a$  sąlygą.

$$\lambda \approx 1,27 \text{ \AA} \times \left( \frac{10 \text{ keV}}{\varepsilon} \right), \quad \lambda \approx 1,23 \text{ \AA} \times \left( \frac{100 \text{ eV}}{\varepsilon} \right), \quad \lambda \approx 0,9 \text{ \AA} \times \left( \frac{100 \text{ meV}}{\varepsilon} \right)$$

atitinkamai, X-spinduliai, elektronams ir neutronams.

Be abejo, Rentgeno spinduliai, neutronai ir elektronai savaip sąveikauja su tiriamo kūno atomais, ir tai sąlygoja atitinkamų difrakcinių tyrimų specifiką. Tačiau pagrindiniai difrakcijos dėsningumai yra stebimi naudojant tyrimams bet kurią iš minėtų šaltinių. Šie dėsningumai atskleidžiami nagrinėjant difrakciją nuo gardelės, t.y. laikant antrinių bangų šaltiniu esant ne pačius atomus, o ekvivalenčius taškus, Bravais gardelės mazgus. Taip mes abstrahuojamės nuo konkretaus atomų išdėstymo, bazės, ir nuo sąveikos su krintančia banga detalių. Difrakcijos sąlygos, gaunamos šiuo artiniu, yra būtinos, bet nepakankamos, – jos nurodo tik galimus difrakcinius refleksus. Ar jie iš tikrųjų bus stebimi, priklauso nuo gardelės atominės bazės ir nuo sąveikos su krintančia banga pobūdžio (Киттель, 1978).

**Elektronų difrakcija.** Elektronų difrakciją 1927 m. atrado Davisson‘as ir Germer‘is ir nepriklausomai nuo jų G. P. Thomson‘as.

Pagrindinis elektronų difrakcijos ypatumas, skiriantis ją nuo X-spindulių difrakcijos, yra mažas elektronų pluoštelio prasiskverbimas į kristalą gylis. Elektronų difrakcija esant ~20-100eV elektronų energijai, vyksta tik nuo pirmosios (ar nuo kelių pirmųjų) atominės plokštumos, ir atspindžio difrakcijoje yra skanuojami ne tūriniai, o paviršiniai atominiai sluoksniai. Šis elektronų difrakcijos ypatumas plačiai eksploatuojamas tiriant paviršinę

kietųjų kūnų atominę struktūrą vadinamuoju lėtų elektronų ( $\epsilon \sim 20-100\text{eV}$ ) difrakcijos metodu (LEED, low-energy electron diffraction) (Karpus, 2002).

Elektronų difrakcijos tyrimams greta lėtųjų elektronų yra naudojami greitų elektronų pluošteliai. Šiuo atveju eksperimentiniai tyrimai galimi ir praėjimo geometrijoje (leistinas bandinių storis sudaro kelis šimtus angstromų). Leistinas minimalaus paviršiaus, dalyvaujančio greitųjų elektronų difrakcijoje, plotas  $\sim 100 \times 100 \text{nm}^2$ . Tai yra svarbus faktorius tiriant medžiagas kurių, kuriose dideli monokristalai – nepasiekiamas tikslas.

Kitas esminis greitųjų elektronų difrakcijos ypatumas yra tas, kad, esant  $\approx 200 \text{keV}$  krintančių elektronų energija, jų de Broglie bangos ilgis sudaro  $\approx 3 \cdot 10^{-2} \text{Å}$ , tad yra keliomis eilėmis mažesnis nei gardelės konstanta, o jų banginis vektorius – keliomis eilėmis didesnis nei atvirkštinės gardelės konstanta (Karpus, 2002).

**Neutronų difrakcija.** Kadangi rentgeno spinduliuotę sklaido elektronai, o ne atomų branduoliai, tai aišku, kad kristalo gardelėje esantys cheminiai elementai, kurių elektroniniuose sluoksniuose yra mažai elektronų, difrakciniuose spektruose pasireiškia silpniau. Todėl jų vietą nustatyti gardelėje yra sunku, o vandenilio atomo rentgeno spinduliuotė praktiškai nemato. Šiuo atveju kristalo struktūrai nustatyti yra tikslinga naudoti neutronų sklaidą, kuri sugeba atskirti net vandenilį nuo deuterio. Reikia pažymėti, kad neutronai turi savąjį magnetinį momentą. Todėl neutronų difrakcija labai gerai tinka magnetinių struktūrų tyrimams. Naudojantis šiuo būdu magnetinėms struktūroms tirti, buvo atskleista antiferomagnetinė tvarka kristaluose, kai žemiau Nėlio temperatūros atomų magnetiniai momentai sudaro tvarkingą erdvinę struktūrą. Vienoje plokštumoje esančių atomų magnetiniai momentai orientuojasi ta pačia kryptimi, kuri keičiasi į priešingą gretimose plokštumoje (Purlys, 2005).

Kristalų struktūrinei analizei greta Rentgeno spindulių ir elektronų gali būti naudojami, o kai kuriais atvejais yra nepakeičiami, neutronų pluošteliai. Dėl palyginti didelės neutronų masės,  $m_n \approx 1839 m_0$ , jų de Broglie bangos ilgis prilygsta kristalo gardelės konstantai, esant palyginti mažoms jų energijos vėrtėms,  $\epsilon \approx 82 \text{meV} \times (1 \text{Å}/\lambda)^2$ . Todėl neutronų difrakcijos tyrimams naudotini lėti (vadinamieji šiluminiai) neutronai.

Yra du neutronų sklaidos atomais mikroskopiniai mechanizmai. Neutronai, būdami elektrikai neutralūs, yra indiferentiški elektronų debesėlio krūviui ir visų pirma sąveikauja su atomų branduoliais. Tačiau neutronai turi nenulinį, pusinį, spiną, kartu ir savąjį magnetinį momentą, ir yra galimi jų magnetinė sąveika su elektroniniais atomų apvalkalais, jei pastarieji turi nekompensuotą magnetinį momentą.

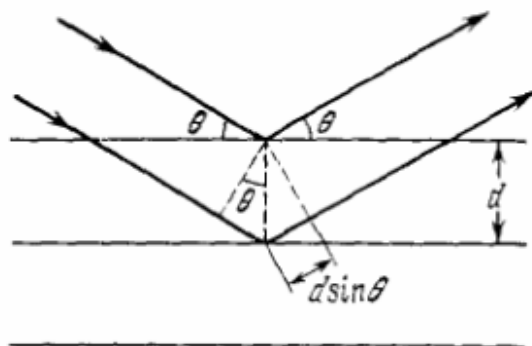
Difrakcijos eksperimentuose naudojamų neutronų bangos ilgis  $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$  keliomis eilėmis viršija charakteringus branduolio matmenis ( $\sim 10^{-4} \text{ \AA}$ ). Todėl neutronai „nemato“ vidinės branduolio struktūros.

Atkreipkime visų pirma į tai, kad neutronų sklaidos vandeniliniu skerspjūvis yra palyginamas su kitų branduolių skerspjūviais, kai vandenilio skerspjūvis Rentgeno spinduliams yra daug mažesnis nei kitų elementų, ir X-spinduliai vandenilio praktiškai „nemato“. Šis ypatumas įgalina atsekti vandenilio padėtis kristaluose neutronų difrakcijos metodais. Maža to, neutronai skiria vandenilį nuo deuterio (Karpus, 2002).

### 1.5. Brego dėsnio panaudojimas defektų tyrimui

Tiriant kristalinę gardelę, naudojama įvairių bangų (rentgeno, elektronų, neutronų) difrakcija. Šio reiškinio esmė trumpai tokia.

Krintantis atitinkamų bangų srautas sąveikauja su gardele ir difraguoja. Kampas, kuriuo atsilenkia šis srautas po difrakcijos, sąlygojamas kristalinės gardelės struktūra ir krintančios bangos ilgiu. Krintantis srautas dalinai atsispindi nuo įvairių atomų plokštumų. Bet difraguojantys srautai pastebimi tik tuo atveju, kai srautai, atsispindėję nuo lygiagrečių plokštumų, pastebimai interferuoja (Киттель, 1978).



1 pav. Difrakcija kaip atspindys nuo kristalografinių plokštumų (Ковба, 1976)

Ši reiškinį pirmas išnagrinėjo Bregas.  $\lambda$  bangos ilgio srautas, krentantis kampu  $\Theta$  į dvi lygiagrečias atomų plokštumas nutolusias viena nuo kitos atstumu  $d$ , atsispindi nuo jų.

Eigos skirtumas  $\Delta$  tarp srauto, atsispindėjusio nuo I-os ir II-os plokštumų bus lygus:

$$\Delta = 2 d \sin\Theta.$$

Atsispindėjas srautas bus maksimalus, kai

$$k \Delta = 2\pi n,$$

čia  $k = 2\pi/\lambda$  – banginis skaičius.

Ši lygybė gaunama užsiklojant dviems bangoms, kurių banginis vektorius  $k$  ir kurių eigos skirtumas:

$$\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = k\Delta.$$

Iš čia seka taip vadinamas Brego dėsnis:

$$2d \sin\Theta = n\lambda,$$

čia  $n$  – sveikas bangos ilgių skaičius.

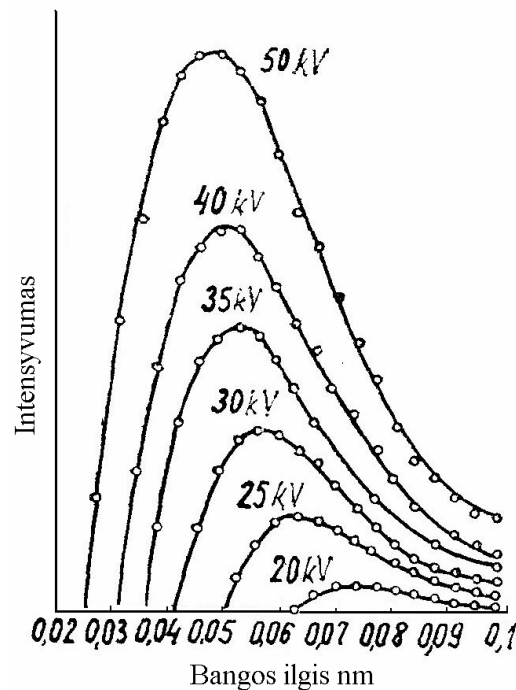
Brego dėsnis kelia šį reikalavimą difraguojančios bangos ilgiui:

$$\lambda/2 \leq d,$$

jos pusbangis turi būti mažesnis nei atstumas tarp atominių plokštumų (Karpus, 2002).

Todėl kristalų struktūrinei analizei negali būti panaudojamos matomos šviesos bangos, kurių  $\lambda = (4-8) \cdot 10^3 \text{ \AA}$ , bet tik srautai, kurių bangos ilgis yra tos pačios eilės kaip ir elementariosios kristalinės gardelės matmenys.

Rentgeno spinduliai yra elektromagnetinės prigimties kaip ir radijo bangos, šviesos spinduliai ir  $\gamma$ -spinduliai. Rentgeno spindulių bangų ilgiai apima platų intervalą – nuo kelių šimtų angstromų iki šimto tūkstantųjų angstromo dalių. Pačios ilgiausios rentgeno spindulių bangos persidengia su šviesos spindulių ultravioletine sritimi. Priklausomai nuo įelektrintų dalelių (elektronų, protonų) arba fotonų sąveikos su medžiagos atomais susidaro ištisinis arba charakteristinis rentgeno spindulių spektras ([www.mechanikas.mf.ktu.lt](http://www.mechanikas.mf.ktu.lt)).



2 pav. Rentgeno spindulių ištisiniai spektrai (Tamulevičius, 2005)

Ištisinis spektras sudarytas iš įvairaus ilgio elektromagnetinių bangų, jo charakteris priklauso nuo įtampos paduotos į rentgeno lempą ir nepriklauso nuo anodo medžiagos. Ištisinio spektro gavimui patogiausia naudoti rentgeno lempas su sunkiais anodais. Dažniausiai naudojamas volframo anodas.

Ištisinis spektras gaunamas tik iki tam tikros įtampos. Toliau keliant įtampą spektro charakteris keičiasi, gaunamas charakteristinio spektro linijos prie griežtai apibrėžtų bangos ilgių. Charakteristinis spektras sudarytas iš kelių serijų linijų. Sunkiems elementams gaunamos 5 serijos tokių linijų: K, L, M, N, O. Kiekvienai serijai sužadinti reikalinga skirtinga įtampa. K serijos sužadinimo įtampa didesnė už L serijos sužadinimo įtampą. K serija sudaryta iš mažo bangos ilgio spindulių, t.y. keičiasi spinduliai. Atskiros serijos bangos žymimos graikiškomis raidėmis ( $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ ) (Tamašauskas, 1992).

Jeigu sužadinimo metu elektronas išmušamas iš valentinio sluoksnio, tuomet susidaro šviesos spinduliai. Jeigu išmušamas vienas elektronas iš vidinių atomo sluoksnių, tai po to sekantys labiau nutolusių elektronų peršokimai iššaukia charakteristinį rentgeno spinduliavimą (Javorskis, 1970).

Paprastai struktūrinio tyrimo metodams naudojama  $K_\alpha$  linija, kuri geriausiai yra matoma.

## 2. Darbo teorija

Kiekybinė rentgenostruktūrinė analizė pagrįsta fazių linijų intensyvumo rentgenogramoje nustatymu. Fazių kiekis nustatomas lyginant tarp savęs fazių linijų intensyvumą arba lyginant tiriamojo bandinio rentgenogramos linijų intensyvumą su etalono linijų intensyvumu. Etalonas gali būti sumaišytas su tirama medžiaga, uždėtas ant tiramos medžiagos ir nepriklausomas ([www.mechanikas.mf.ktu.lt](http://www.mechanikas.mf.ktu.lt)).

Rentgeno spinduliuotės generuotų vakansijų įtaka difrakcinio spektro maksimumams turi pasireikšti dviem būdais. Vakansijoms skverbiantis į bandinį gali keistis jo kristalinė struktūra. Didėjant vakansijų koncentracijai gali mažėti pradinę kristalinę fazę atitinkančios medžiagos bandinyje kiekis. Todėl proporcingai mažės ir difrakcinio spektro maksimumo intensyvumas, nors struktūrinis faktorius liks toks pat:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-2M} \quad (2)$$

kur  $\Phi_0$  – yra dalelės struktūrinis faktorius, kai kristale nėra defektų,  $\Phi$  – kristalo su defektais struktūrinis faktorius,  $2M$  – Debajaus-Eulerio faktorius. Tačiau didėjant sužadintų vakansijų koncentracijai augs, Debajaus-Eulerio faktorius, kuris mažina struktūrinį faktorių, o tuo pačiu ir matuojamo difrakcinio spektro maksimumų intensyvumą.

Sutrikdžius atomų išsidėstymo periodiškumą gardelėje, pakinta interferencinių difrakcinio spektro smailių intensyvumas. Atomų išsidėstymo pakitimą gali lemti gardelės struktūros defektai ir šiluminis atomų judėjimas.

Šio efekto aprašymui į suminę intensyvumo sklaidos formulę įvedamas daugiklis  $e^{-2M}$ , kuris vadinamas Debajaus-Eulerio faktoriumi (Финкель, 1971):

$$I = I_0 \cdot e^{-2M} + I_{TDF}, \quad (3)$$

kur  $I_{TDF}$  – difuzinio fono intensyvumas,  $I_0$  – intensyvumas pradiniu laiko momentu. Kadangi difuzinio fono intensyvumas monokristalų suminiam intensyvumui turi nežymią įtaką, tai tolimesniuose skaičiavimuose šį narį atmesime.

Rodiklis  $M$  susijęs su nuokrypiu nuo atomo pusiausvyros padėties:

$$2M = 16\pi^2 \overline{u_s^2} \frac{\sin^2 \mathcal{G}}{\lambda^2}, \quad (4)$$

čia  $\overline{u_s^2}$  – vidutinė kvadratinė gardelės mazgų nuokrypa nuo jų idealiųjų padėčių struktūroje atspindžio plokštumų (hkl) normalės kryptimi;

$\mathcal{G}$  – difrakcijos kampas;

$\lambda$  – charakteringosios rentgeno spinduliuotės bangos ilgis.

Įvertinus safyro kristalo izotropiškumą:

$$\overline{u_s^2} = \frac{1}{3} \overline{u^2}. \quad (5)$$

$\overline{u^2}$  – vidutinė kvadratinė nuokrypa bet kuria kryptimi.

Tada (4) formulę galima perrašyti:

$$2M = \frac{16}{3} \pi^2 \overline{u^2} \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}. \quad (6)$$

Bendru atveju, esant bet kuriai bandinio temperatūrai, kristalo gardelės mazgai bus išvesti iš pusiausvyros padėties tiek dėl šiluminio judėjimo, tiek dėl tam tikro kiekio struktūros defektų. Todėl:

$$\overline{u^2} = \overline{u_{din}^2} + \overline{u_{stat}^2} \quad (7)$$

Mūsų atveju, dėl rentgeno spinduliuotės poveikio susidarys papildomas skaičius defektų. Tai padidins vidutinės kvadratinės nuokrypas dydžiu  $\overline{u_{stX}^2}$ . Švitinimo metu suminis

$\overline{u^2}$  didės, nes didės rentgeno spinduliuotės sąlygotas  $\overline{u_{stX}^2}$ :

$$\overline{u^2} = \overline{u_{din}^2} + \overline{u_{stat}^2} + \overline{u_{stX}^2}. \quad (8)$$

Kadangi mus domina tik rentgeno spinduliuotės sąlygotas  $\overline{u_{stX}^2}$ , tai  $\overline{u_{din}^2}$  ir  $\overline{u_{stat}^2}$  eliminuojame. Turime

$$\overline{u_{stX}^2} = \frac{3}{16\pi^2} \ln \frac{I_0}{I} \frac{1}{\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2} \quad (9)$$

ir

$$\sqrt{\overline{u_{stX}^2}} = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \left( \ln \frac{I_0}{I} \right)^{1/2} \frac{\lambda}{\sin \vartheta}. \quad (10)$$

Kadangi iš Vulfo-Brego lygties

$$\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = \frac{1}{2d}, \quad (11)$$

tai (10) formulę galima perrašyti

$$\sqrt{\overline{u_{stX}^2}} = \frac{\sqrt{3}d}{2\pi} \left( \ln \frac{I_0}{I} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

Čia  $d$  – gardelės tarpplokštuminis atstumas.

Poslinkiai, susiję su temperatūriniais atomų svyravimais, vadinami dinaminiais. Statiniai poslinkiai – tai gardelės mazgų poslinkiai, atsiradę dėl defektų kristale.



Rentgeno spinduliuotės generuotos vakansijos skverbiasi gilyn į kristalą ir didina atstumą tarp kaimyninių gardelės mazgų. Dėl to tarp plokštuminis atstumas d kristalografinių plokštumų šeimoje padidėja vidutiniškai dydžiu  $\Delta d$  (Ормонт, 1973).

## 2.1. Darbo metodika

Žinoma, kad minkštosios rentgeno spinduliuotės sukurtos vakancijos safyro monokristale pakeičia jo elektrinį laidumą. Todėl yra įdomu ištirti vakancijų įtaką safyro charakteristikoms.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  kristalo paviršiniuose sluoksniuose, veikiant minkštajai rentgeno spinduliuotei, dėka Ože efekto, tam tikra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristalo atomų dalis pervedama į metastabilias ir tarpmazgines būsenas. To pasekoje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristale susidaro sužadintos, greitai judančios vakansijos (Janavičius, 2006).

Iš minkštąja rentgeno spinduliuote švitinamo kristalo laidumo laikinės priklausomybės galima nustatyti vakancijų difuzijos koeficientą. Žinoma, kad vakancijų generavimas gali vykti esant kambario temperatūrai. Todėl yra svarbu nustatyti rentgenografines vakancijų generavimo sąlygas safyre.

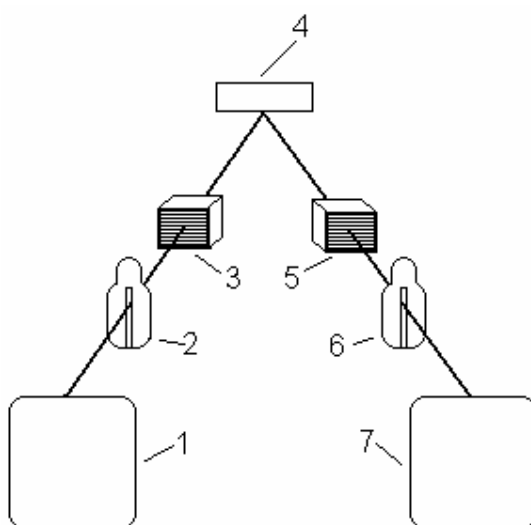
Vakancijų sužadinimas gali būti stebimas, esant difrakcinio spektro intensyvumų smailių pokyčiams. Šie pokyčiai yra susiję su gardelėje esančių defektų koncentracijų kitimais. Todėl patogu šiais intensyvumo pokyčiais įvertinti gardelės vidutines kvadratinės nuokrypas, kurios yra susijusios su gardelės defektų koncentracija (Janavičius, 2001).

Šiame darbe buvo matuojamos intensyvumo priklausomybė nuo laiko.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristalas buvo švitinamas minkštąja rentgeno spinduliuote. Difrakcinio spektro maksimumų tiksli padėtis ir jų intensyvumai leidžia įvertinti kristalinės medžiagos struktūros tipą, kokybinę ir kiekybinę fazinę sudėtį, priemaišų koncentraciją, makroįtempimus, temperatūrinę pailgėjimo koeficiento priklausomybę, gardelės vidutines kvadratinės nuokrypas ir kitas kristalinės medžiagos charakteristikas. Rentgeno spinduliuotė gali sąlygoti vakansijų ir dislokacijų sužadinimą kristalinėje struktūroje. Todėl, atliekant rentgeno spinduliuotės intensyvumų pasiskirstymo matavimus ypač svarbu būti tikram, kad dėl bandinio medžiagos sąveikos su rentgeno spinduliuote nesikeičia jos kristalinis būvis, o tuo pačiu ir matuojamas intensyvumas nepriklauso nuo eksperimento trukmės.

Difrakcinių spektrų maksimumų intensyvumai buvo matuojami naudojant  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) būdingąją Rentgeno spinduliuotę. Tyrimas buvo atliekamas bendros paskirties DPOH-3M difraktometru.

Norėdami nustatyti vidutines kvadratinės safyro girdelės mazgų nuokrypas, minkštąja rentgeno spinduliuote apšvitiname kristalą ir matuojame difrakcinio spektro smailės (1 0 10) intensyvumo kitimą. Vieno bandymo trukmė 4-6 valandos. Intensyvumas buvo matuojamas pirmas 90 min. duomenys buvo nuimami kiekvieną minutę, o likusį laiką kas dvi minutes. Ekspozicijos trukmė 10 sekundžių. Su tuo pačiu bandiniu buvo tiriama tik viena intensyvumo priklausomybė nuo švitinimo laiko.

Švitinimui naudojamas rentgeno vamzdis su vario anodu. Diafragmos plotis 0,5mm, aukštis 5mm. Difrakcinio spektro intensyvumas matuojamas difraktometru DPOH-3M. Aparatūros schema pateikta 3 pav.



3 pav. Principinė aparatūros matavimo schema. 1 – rentgeno spinduliuotės šaltinis, 2,6 – diafragmos, 3,5 – Solerio plyšiai, 4 – bandinys, 7 – registravimo įrenginys.

Mums svarbus yra difrakcinio spektro maksimumų pokytis, atsirandantis dėl taškinių defektų ir ypač dėl vakansijų susidarymo safyro girdelėje. Iš literatūros žinome, kad taškiniai defektai sąlygoja smailių intensyvumo sumažėjimą (Финкель, 1971). Todėl rentgeno spinduliuotės sužadintų vakansijų įtaka registruojamam intensyvumui:

$$I_i = I_0 \cdot e^{-2M} \quad (13)$$

$$2M = \frac{16}{3} \pi^2 \langle u_i^2 \rangle (\sin \vartheta / \lambda^2) \quad (14)$$

$$\frac{I_i}{I_0} = \exp\left(-\frac{16}{3} \pi^2 \langle u_i^2 \rangle (\sin \vartheta / \lambda^2)\right) \quad (15)$$

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp\left(-\frac{16}{3} \pi^2 (\langle u_i^2 \rangle + \langle u(t)_v^2 \rangle) (\sin \vartheta / \lambda^2)\right) \quad (16)$$

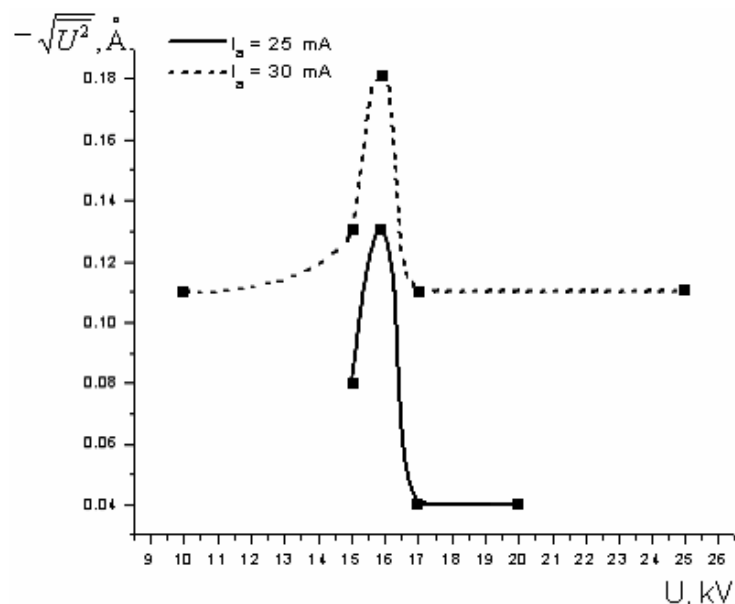
$$\sqrt{\langle u(t)_v^2 \rangle} = \frac{\sqrt{\ln \frac{I_i}{I(t)}}}{\frac{4\pi \sin \vartheta}{\sqrt{3} \lambda}} \quad (17)$$

Čia  $I_i$  – intensyvumas pradiniu laiko momentu,  $\vartheta$  – difrakcijos kampas,  $\lambda$  – charakteringosios rentgeno spinduliuotės  $K\alpha_1$  bangos ilgis ( $\lambda=1,5405\text{Å}$ ),  $I(t)$  – matuojamas intensyvumas,  $I_0$  – nedefektuoto kristalo intensyvumas (Janavičius, 2007).

Tiriant safyro monokristalo vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybę nuo švitinimo laiko, kai anodinė rentgeno vamzdžio įtampa kito 10kV – 25kV intervale, dirbant, tiek su 25mA, tiek su 30mA anodine srove, dižiausios gardelės mazgų nuokrypos stebimos, esant 16 kV anodinei įtampai. Kai anodinė srovė 25mA vidutinės kvadratinės nuokrypos kinta iki 0,13Å, o kai srovė 30mA iki 0,18Å. Esant tai pačiai rentgeno vamzdžio srovei, pastebimas greitesnis gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų kitimo išsotinimas, padidinus anodinę vamzdžio įtampą.

Rentgeno spinduliuotės sužadintos vakansijos gali sąlygoti statinių vidutinių kvadratinių nuokrypų, o tuo pačiu ir defektiškumo laipsnio safyro gardelėje mažėjimą

Safyro gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybė nuo rentgeno vamzdžio anodo įtampos, kai anodo srovės stipris 25mA ir 30mA pavaizduota 4 pav. (Kalačiovas, 2006).



4 pav. Safyro vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybė nuo rentgeno vamzdžio anodo įtampos, kai anodo srovės stipris 25mA ir 30mA (Kalačiovas, 2006)

Duomenų apdorojimui naudojamos MS Excel, MS Word, Mathcad programos. Gauti duomenys buvo aproksimuojami.

## 2.2. Darbo rezultatai

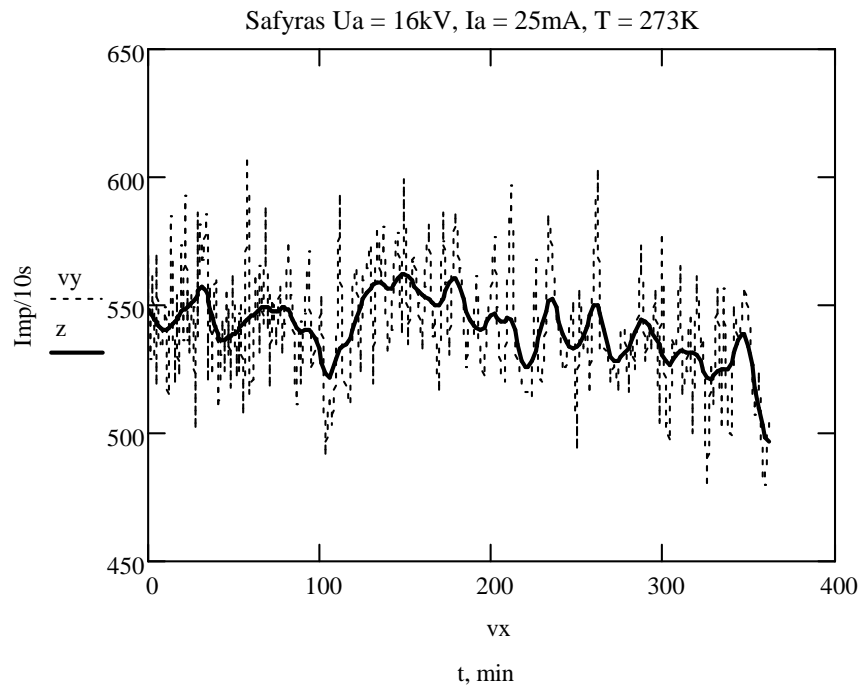
Tyrimas buvo atliekamas nustačius  $U_a = 16\text{kV}$ ,  $I_a = 25\text{mA}$  bandinys buvo švitinamas 4-6 val. temperatūrų intervale 273-493K ir tuo pat metu buvo stebimas ir matuojamas intensyvumo kitimas. Pirmas 90 min. duomenys buvo nuimami vienos minutės intervalais, o likusį laiką kas dvi minutes. Ekspozicijos trukmė 10 sekundžių. Panaudojus gautus duomenis pagal (9) formulę apskaičiuojamos vidutinės kvadratinės nuokrypos.

Mūsų tirto safyro monokristalą rentgeno spinduliuotės  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  atspindžiui pavyko nustatyti esant  $2\Theta = 76,4^\circ$  kampui, kuris artimiausias (1 0 10) difrakcinio spektro maksimumui. Kadangi monokristalai su tokia orientacija neauginami, galima teigti, kad turimi bandiniai stipriai defektuoti, o atspindį gauname nuo šios orientacijos polikristalinių intarpų.

### 2.2.1. Difrakcinio spektro smailės intensyvumas ir kristalo gardelės vidutinių kvadratinų nuokrypų nustatymas

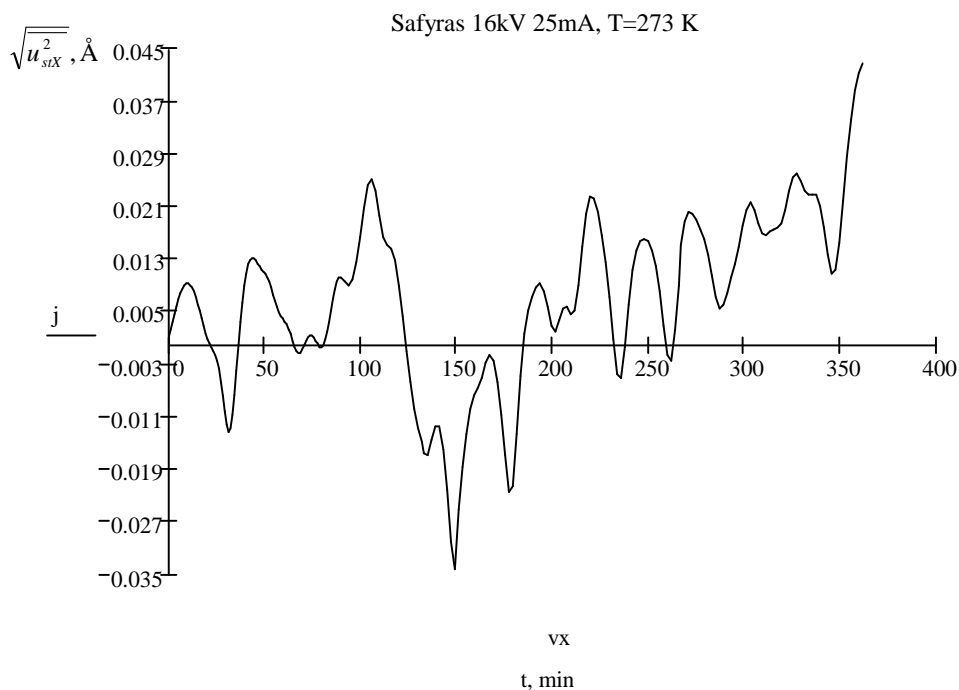
Toliau pateikiamos safyro kristalo koherentinės sklaidos difrakcinio maksimumo intensyvumo ir gardelės mazgų vidutinių kvadratinų nuokrypų priklausomybės nuo laiko. Bandinys šaldomas, temperatūra – 273K. Kristalo koherentinės sklaidos difrakcinio maksimumo intensyvumo kitimas švitinimo eigoje pavaizduotas 5 pav., o rentgeno spinduliuote sužadintų taškinių defektų sąlygotų gardelės mazgų vidutinių kvadratinų nuokrypų pokytis pavaizduotas 6 pav.

Esant bandinio temperatūrai – 273K intensyvumas pirmosiomis 100 min. kito nežymiai, toliau iki 160 min. intensyvumas padidėja ~1,6%, o toliau iki tyrimo pabaigos intensyvumas sumažėja ~4,6% (5 pav.).



**5 pav. Išmatuoto ir aproksimuoto safyro difrakcinės smailės (119) intensyvumo priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=273\text{K}$ .**

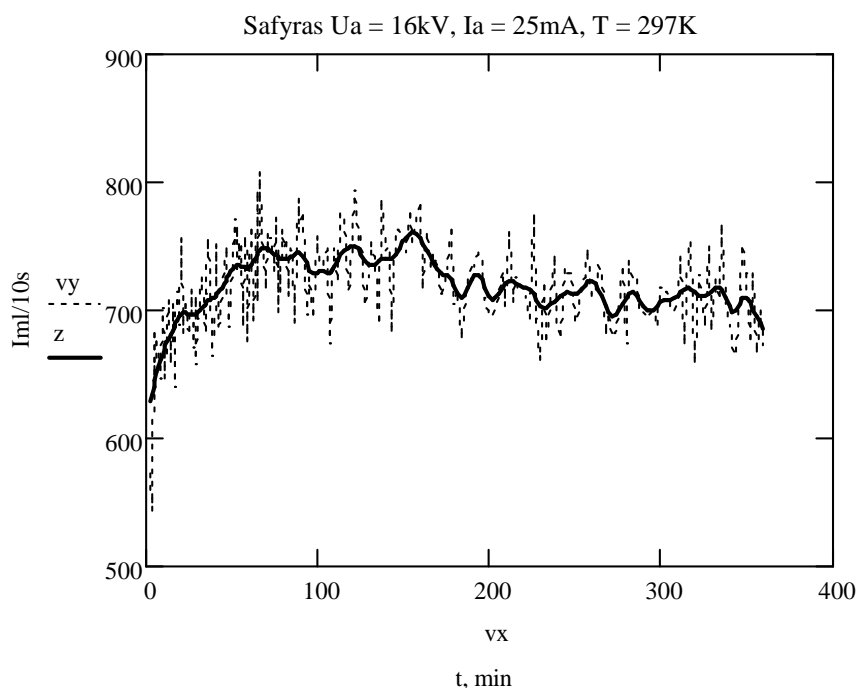
6 pav. pateiktas gardelės mazgų vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis. Vidutinės kvadratinės nuokrypos nuo tyrimo pradžios iki 150 min. sumažėjo  $\sim 0,03\text{\AA}$ . Toliau iki tyrimo pabaigos vidutinės kvadratinės nuokrypos padidėja  $\sim 0,06\text{\AA}$ .



**6 pav. Safyro gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=273\text{K}$ .**

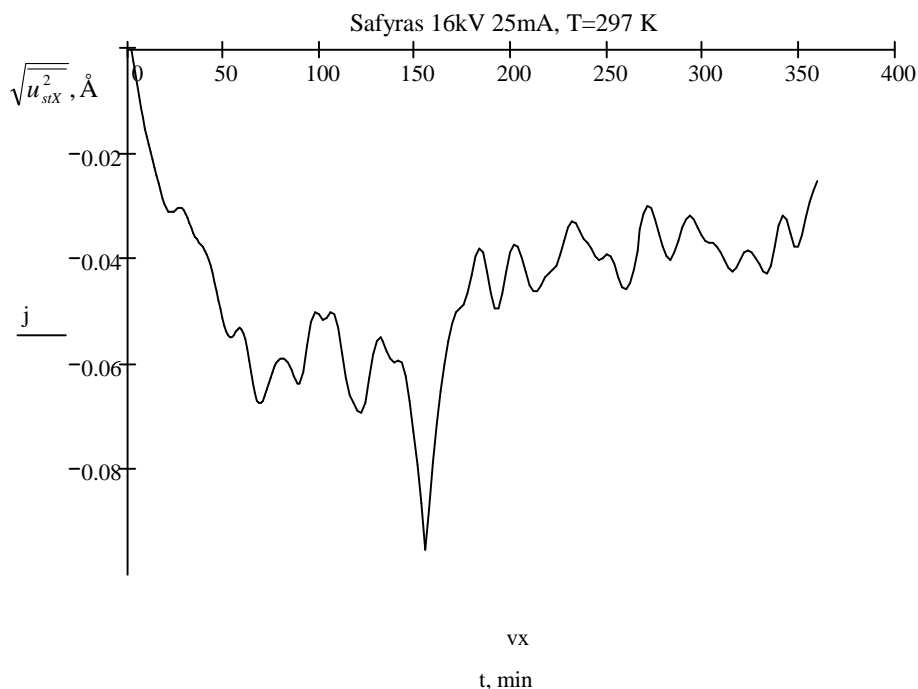
Esant kambario temperatūrai – 297K, kristalo koherentinės sklaidos difrakcinio maksimumo intensyvumo kitimas švitinimo eigoje pavaizduotas 7 pav., o rentgeno spinduliuote sužadintų taškinių defektų sąlygotų vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis pavaizduotas 8 pav.

Esant bandinio temperatūrai – 297K. Intensyvumas iki 140 min. padidėjo ~10%, toliau iki 230 min. intensyvumas sumažėja ~4,7%, o toliau iki tyrimo pabaigos intensyvumas nekinta (7 pav.).



**7 pav. Išmatuoto ir aproksimuoto safyro difrakcinės smailės (119) intensyvumo priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=297\text{K}$**

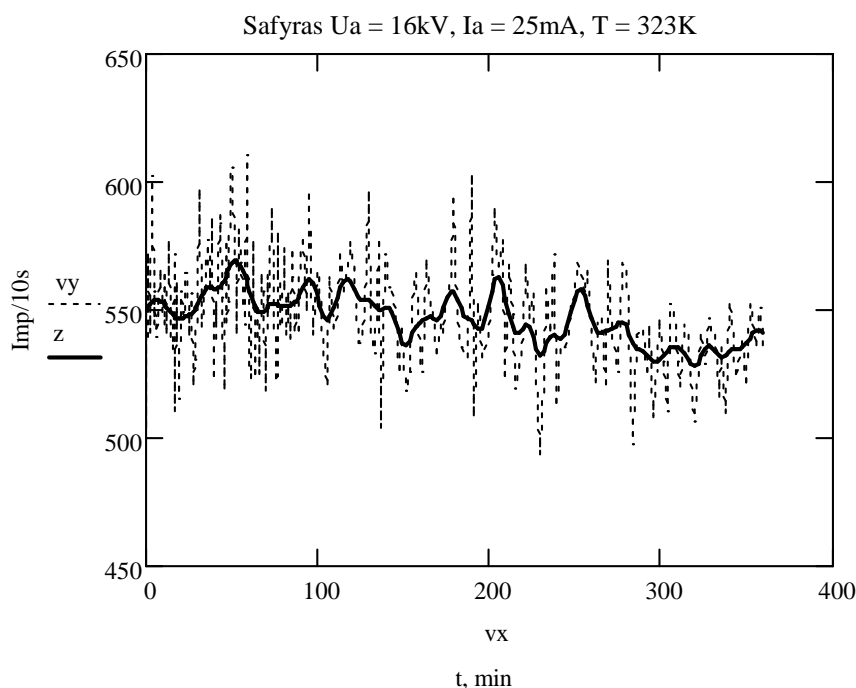
8 pav. pateiktas gardelės mazgų vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis. Vidutinės kvadratinės nuokrypos nuo tyrimo pradžios iki 145 min. sumažėjo ~0,07Å, toliau iki 300min. padidėja ~0,05Å. Toliau iki tyrimo pabaigos vidutinės kvadratinės nuokrypos nekinta, išlieka ~0,049Å.



**8 pav. Safyro gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=297\text{K}$ .**

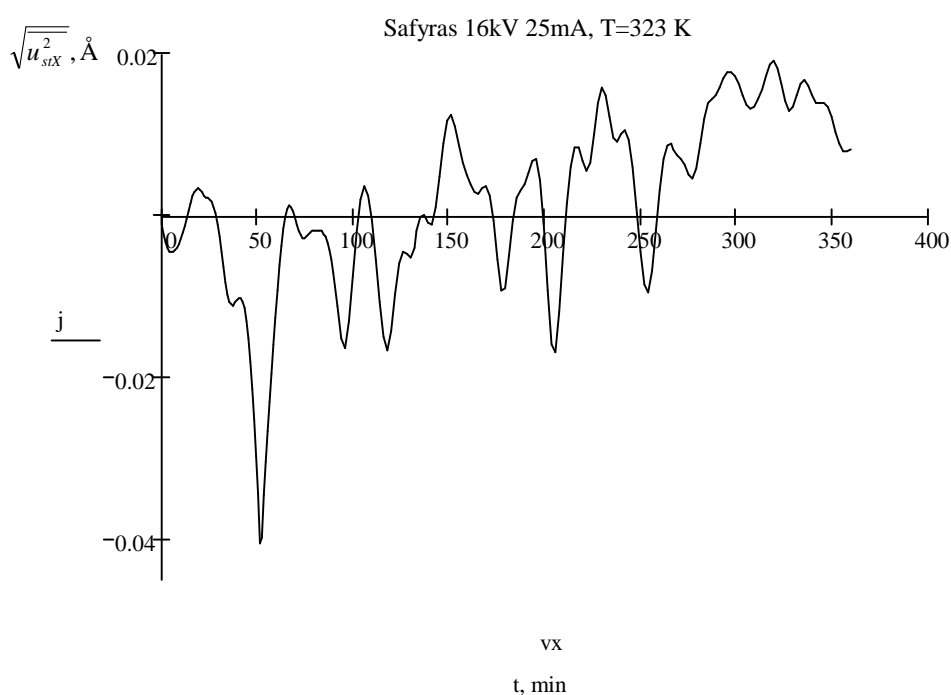
Toliau matavimai buvo atliekami esant 323K temperatūrai. Kristalo koherentinės sklaidos difrakcinio maksimumo intensyvumo pokytis pavaizduotas 9 pav., o rentgeno spinduliuote sužadintų taškinių defektų sąlygotų gardelės mazgų vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis pavaizduotas 10 pav.

Esant bandinio temperatūrai – 323K. Intensyvumas iki 50 min. padidėjo ~1,8%, toliau visą tyrimo laiką vyko intensyvumo mažėjimas ir intensyvumas sumažėjo ~3,6% (9 pav.).



**9 pav. Išmatuoto ir aproksimuoto safyro difrakcinės smailės (119) intensyvumo priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=323\text{K}$**

10 pav. pateiktas gardelės mazgų vidutinių kvadratinų nuokrypų pokytis. Vidutinės kvadratinės nuokrypos nuo tyrimo pradžios iki 50 min. sumažėjo  $\sim 0,03\text{\AA}$ , toliau visą tyrimo laiką vidutinės kvadratinės nuokrypos didėjo iki  $\sim 0,02\text{\AA}$ .

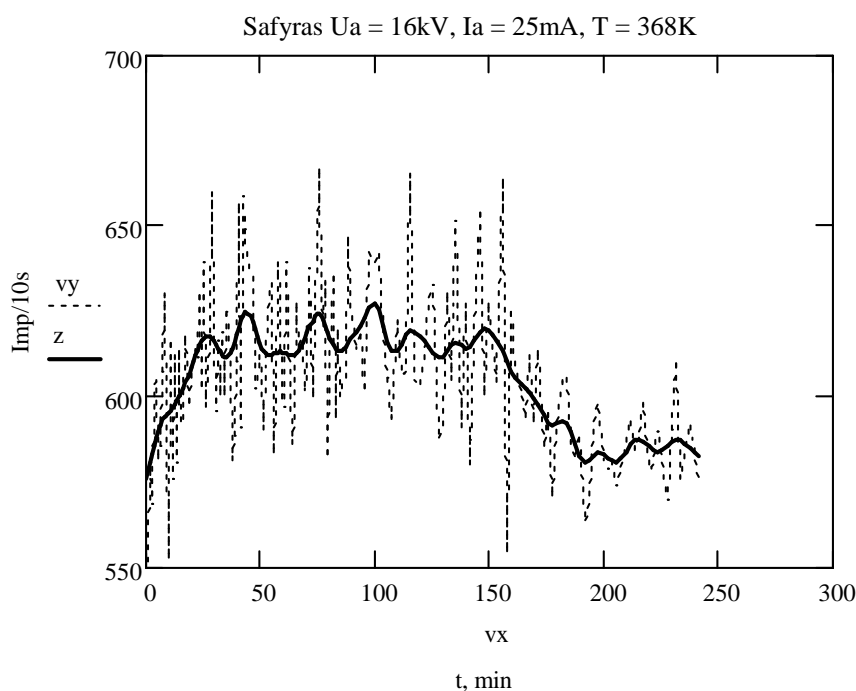


**10 pav. Safyro gardelės vidutinių kvadratinų nuokrypų priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=323\text{K}$ .**



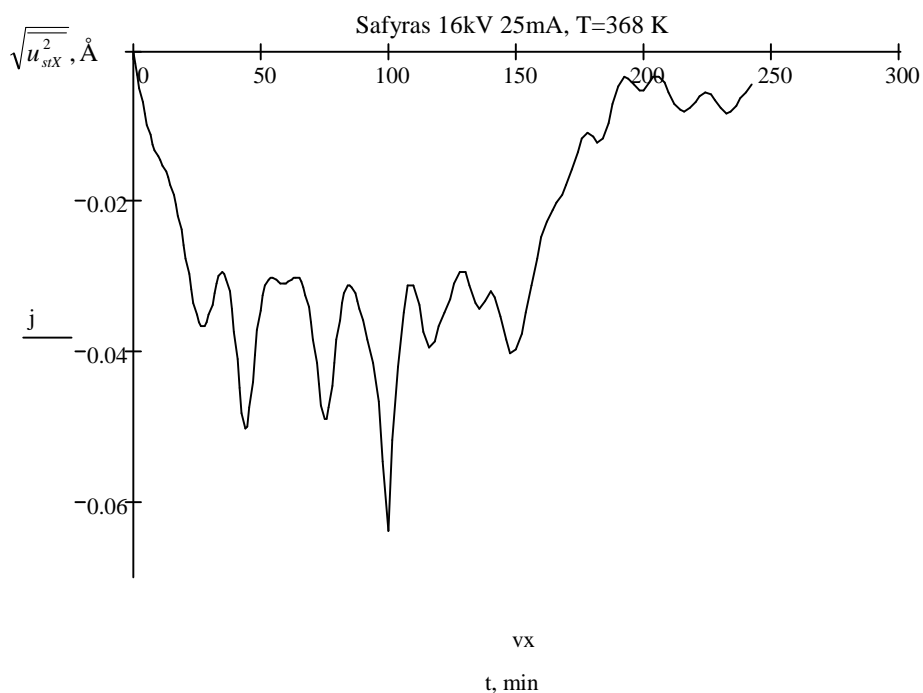
Esant bandinio temperatūrai 368K, kristalo koherentinės sklaidos difrakcinio maksimumo intensyvumo kitimas švitinimo eigoje pavaizduotas 11 pav., o rentgeno spinduliuote sužadintų taškinių defektų sąlygotų gardelės mazgų vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis 12 pav.

Esant bandinio temperatūrai – 368K, intensyvumas pirmosiomis 80 min. padidėjo ~3,9%, toliau iki 120 min. intensyvumas išlieka pastovus. Nuo 200 mins intensyvumas sumažėja ~4,9% ir toliau iki tyrimo pabaigos nekinta (11 pav.).



**11 pav. Išmatuoto ir aproksimuoto safyro difrakcinės smailės (119) intensyvumo priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=368\text{K}$**

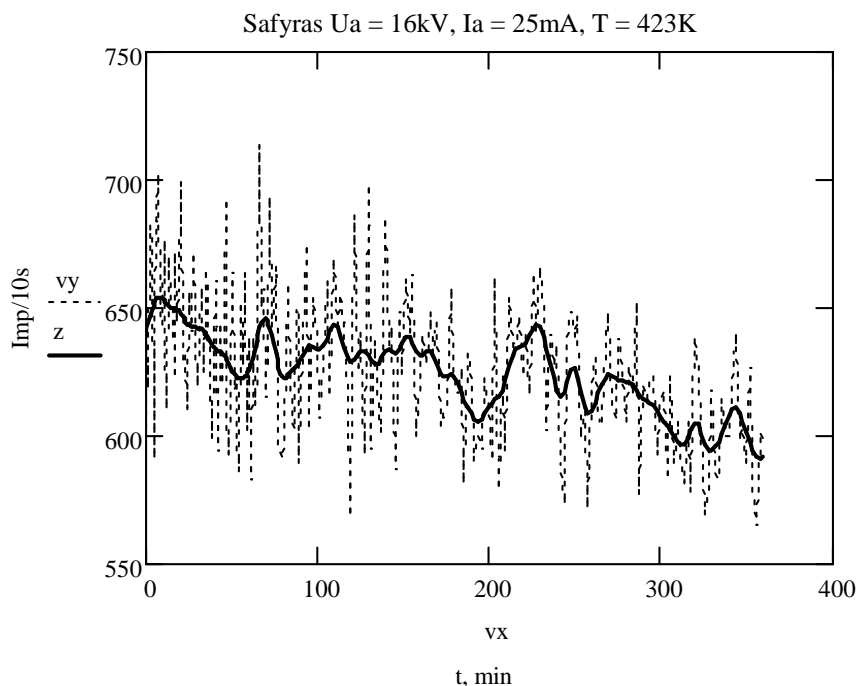
12 pav. pateiktas gardelės mazgų vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis. Vidutinės kvadratinės nuokrypos nuo tyrimo pradžios iki 10 min. sumažėjo ~0,04Å, toliau iki tyrimo pabaigos padidėjo ~0,03Å.



**12 pav. Safyro gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=368\text{K}$ .**

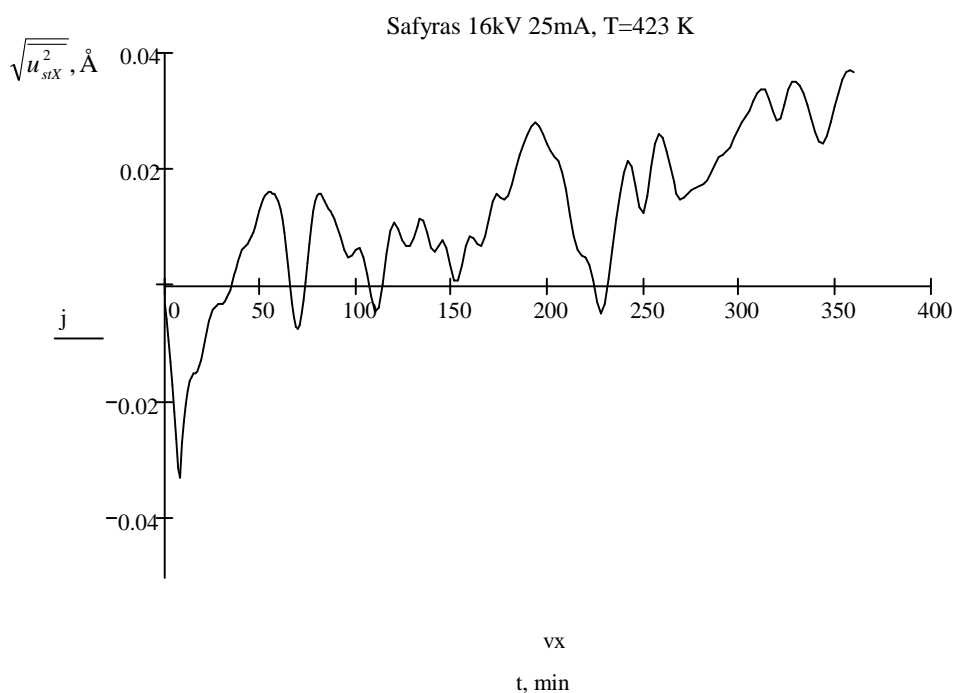
Matavimai atlikti esant 423K temperatūrai. Kristalo koherentinės sklaidos difrakcinio maksimumo intensyvumo ir rentgeno spinduliuote sužadintų taškinių defektų sąlygotų gardelės mazgų vidutinių kvadratinių nuokrypų pokyčiai pateikti atitinkamai 13 ir 14 pav.

Esant bandinio temperatūrai – 423K, intensyvumas iki 190 min. sumažėjo ~7,5%, toliau iki 220 min. intensyvumas padidėjo ~6,5%, o toliau iki tyrimo pabaigos intensyvumas sumažėjo ~7,6% (13 pav.).



**13 pav. Išmatuoto ir aproksimuoto safyro difrakcinės smailės (119) intensyvumo priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=423\text{K}$**

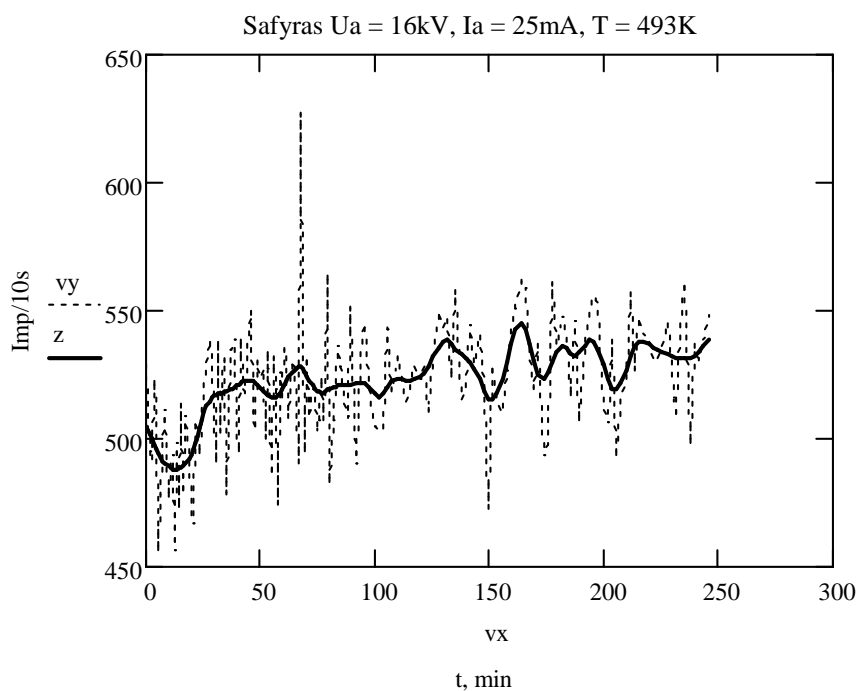
14 pav. pateiktas gardelės mazgų vidutinių kvadratinų nuokrypų pokytis. Vidutinės kvadratinės nuokrypos nuo tyrimo pradžios iki 10 min. sumažėjo  $\sim 0,03\text{\AA}$ , toliau iki tyrimo pabaigos vidutinės kvadratinės nuokrypos padidėjo  $\sim 0,06\text{\AA}$ .



**14 pav. Safyro gardelės vidutinių kvadratinų nuokrypų priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=423\text{K}$ .**

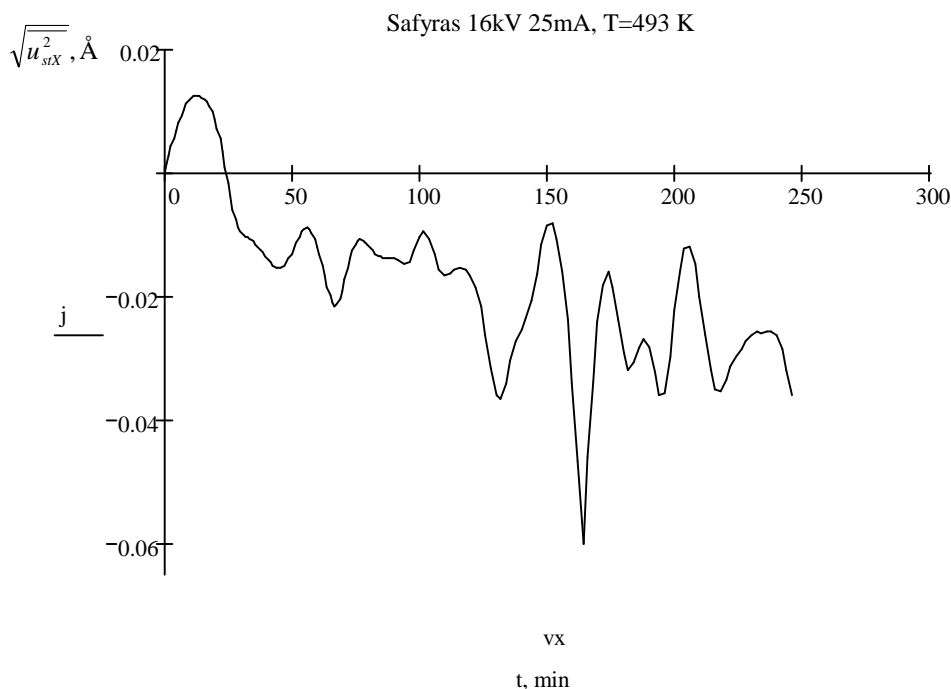
Toliau matavimai buvo atliekami, esant 493K temperatūrai. Kristalo koherentinės sklaidos difrakcinio maksimumo intensyvumo pokytis pavaizduotas 15 pav., o rentgeno spinduliuote sužadintų taškinių defektų sąlygotų gardelės mazgų vidutinių kvadratinų nuokrypų pokyčiai pateikti 16 pav.

Esant bandinio temperatūrai – 493K, visą tyrimo laiką intensyvumas didėjo ir gavome intensyvumo padidėjimą ~7% (15 pav.).



**15 pav. Išmatuoto ir aproksimuoto safyro difrakcinės smailės (119) intensyvumo priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=493\text{K}$**

16 pav. pateiktas gardelės mazgų vidutinių kvadratinų nuokrypų pokytis. Vidutinės kvadratinės nuokrypos nuo tyrimo pradžios iki 10 min. padidėjo ~0,01Å, toliau iki tyrimo pabaigos vidutinės kvadratinės nuokrypos sumažėjo ~0,05Å.



**16 pav. Safyro gardelės vidutinių kvadratinų nuokrypų priklausomybė nuo švitinimo laiko esant  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=493\text{K}$ .**

Visame tirtame 273-493K temperatūrų intervale švitinimo metu buvo stebimas ir registruojamas intensyvumo kitimas. Stipriausiai rentgeno spinduliuotės poveikis, o tuo pačiu ir intensyvumo kitimas, švitinimo eigoje buvo stebimas esant 297K temperatūrai. Čia kitimas siekia ~10%. Čia intensyvumas iš pradžių 140 min. didėja, po to 90 min. mažėja ir toliau iki tyrimo pabaigos lieka maždaug pastovus.

Mažiausias rentgeno spinduliuotės poveikis buvo stebimas esant 273K temperatūrai ir intensyvumo pokytis siekė tik ~1,6%.

Analogiškai intensyvumo kitimo eiga buvo stebėta esant 423K ir 493K temperatūrai. Esant 423K temperatūroms buvo stebimas intensyvumo mažėjimas beveik visą tyrimo laiką, o esant 493K temperatūrai intensyvumas didėjo.

Kadangi rentgenografiniuose tyrimuose gaunami rezultatai laikomi patikimais kai intensyvumo matavimų paklaida viršija 3-5%, tai rentgeno spinduliuotės poveikį, safyro temperatūroms esant artimoms kambario, galime laikyti nežymiu. Safyro monokristalo temperatūrai esant aukštesnei už kambario temperatūrą, stipresnio intensyvumo kitimo švitinimo eigoje buvo stebėta ir siekė ~7%.

Didžiausias vidutinių kvadratinų nuokrypų pokytis buvo gautas esant kambario temperatūrai ir siekė ~0,07Å. Šis rezultatas gerai atitinka stebėtą 10 pav. Pirmosiomis 50 min. vidutinės kvadratinės nuokrypos mažėja ~0,04Å, o toliau padidėja ~0,06Å. Analogiškas kitimas esant 368K temperatūrai siekė atitinkamai mažėja ~0,04Å ir didėja ~0,03Å.

Didžiausias vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis esant 297K, 423K ir 493K temperatūroms siekia  $\sim 0,06\text{\AA}$ .

Visame tirtame temperatūrų intervale švitinimo eigoje gaunamas nedidelis intensyvumo kitimas, kuris silpniausiai pasireiškia esant 273K temperatūrai ir stipresnis kitimas buvo pastebėtas esant 297K, 423K ir 493K temperatūroms, kur siekė  $\sim 7-10\%$ . Kitimo eiga daugumoje atvejų keisdavosi švitinimo metu iš didėjančio intensyvumo į mažėjantį. Todėl galima teigti, kad švitinimo pradžioje gardelėje esantys (1 0 10) orientacijos kristalitai auga aplink juos esančių defektų su netvarkia struktūra sąskaita. Vadinasi rentgenografiškai sužadintos vakansijos besiskverbdamos į monokristalą patvarko kristalografines plokštumas aplink kristalitus taip, kad auga (1 0 10) kristalografinių plokštumų dalis. Atitinkamai mažėja liekanti švitinamo defektuoto monokristalo dalis. Analogišką vakansijų įtaka taškiniams  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monokristalo defektams rodo ir rentgenografiškai sąlygotų gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybė nuo švitinimo trukmės. Nuo 273K iki 368K temperatūrų intervale švitinimo eigų pradžioje gaunamas ryškus vidutinių kvadratinių nuokrypų minimumas, kurio vieta priklauso nuo temperatūros. Monokristalo temperatūrai didėjant, šio minimumo padėtis keičiasi nuo  $\sim 150\text{min.}$  švitinimo eigoje esant 273K temperatūrai iki  $\sim 90\text{min.}$  – esant 368K. Šiuo švitinimo laikotarpiu rentgenografiškai sužadintų vakancijų sąlygotas  $\sqrt{u_{\text{stX}}^2}$  mažina statinių defektų sąlygotas vidutines kvadratines nuokrypas  $\sqrt{u_{\text{stat}}^2}$ . Didėjant temperatūrai, šis gardelę tvarkančio poveikio laiko intervalas mažėja ir esant 423K temperatūrai šio poveikio negauname. Didinant švitinimo laiką, kai gardelės defektų koncentracija jau būna sumažėjusi, tolesnis švitinimas lemia taškinių defektų, o tuo pačiu ir bandinių vidutinių kvadratinių nuokrypų augimą.

### 2.2.2. Defektuotos safyro kristalo dalies nustatymas

$I_0$ , atitinka difrakcinio spektro maksimumo nuo 100% nedefektuoto safyro kristalo pradiniu laiko momentu, o  $I_x$ , jau rentgeno spinduliuotės švitintas, bet nepaveiktos safyro kristalo dalies difrakcinio maksimumo intensyvumas. Safyro kristalui kampas  $2\Theta = 76,37^\circ$ , o  $\lambda = 1,5405\text{\AA}$

Pasinaudojant (10) formule galima paskaičiuoti kaip kinta safyro kristalo gardelės vidutinės kvadratinės nuokrypos priklausomai nuo defektų kiekio procentais kristale.

Turint anksčiau nustatytą gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybę nuo laiko, galime gauti defektuotos dalies procentais, safyro kristale, priklausomybę nuo švitinimo laiko.

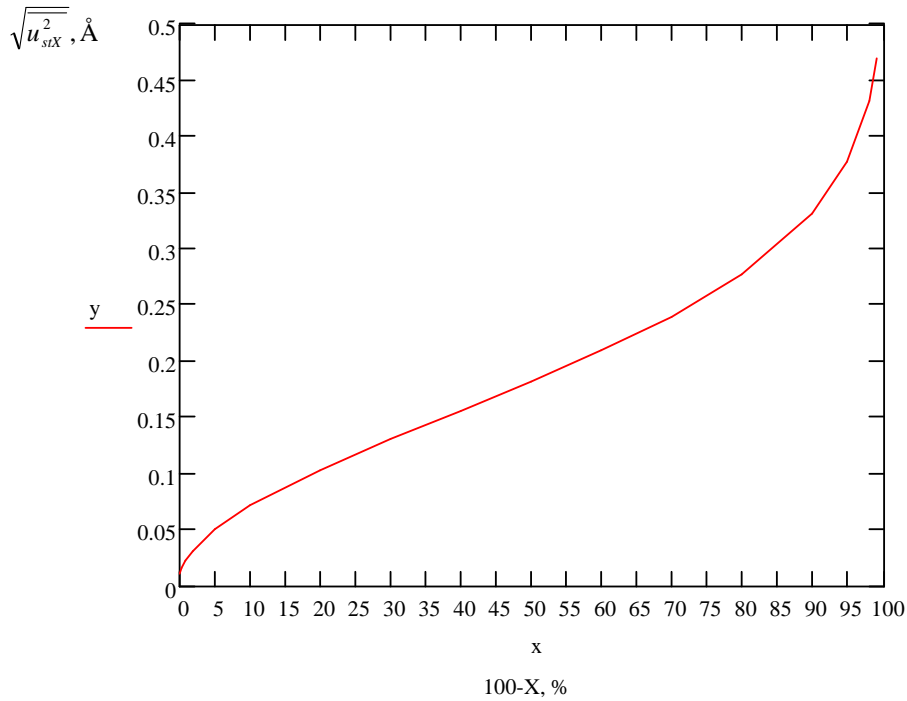
Pasinaudojant (10) formule paskaičiuojame kaip kinta safyro kristalo girdelės rentgeno spinduliuote sužadintų taškinių defektų sąlygotų girdelės mazgų vidutinės kvadratinės nuokrypos priklausomai nuo defektų kiekio procentais kristale (1 lentelė).

**1 lentelė**

**Kvarco kristalo girdelės vidutinės kvadratinės nuokrypos, kai  $2\Theta = 76,37^\circ$ , o  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$**

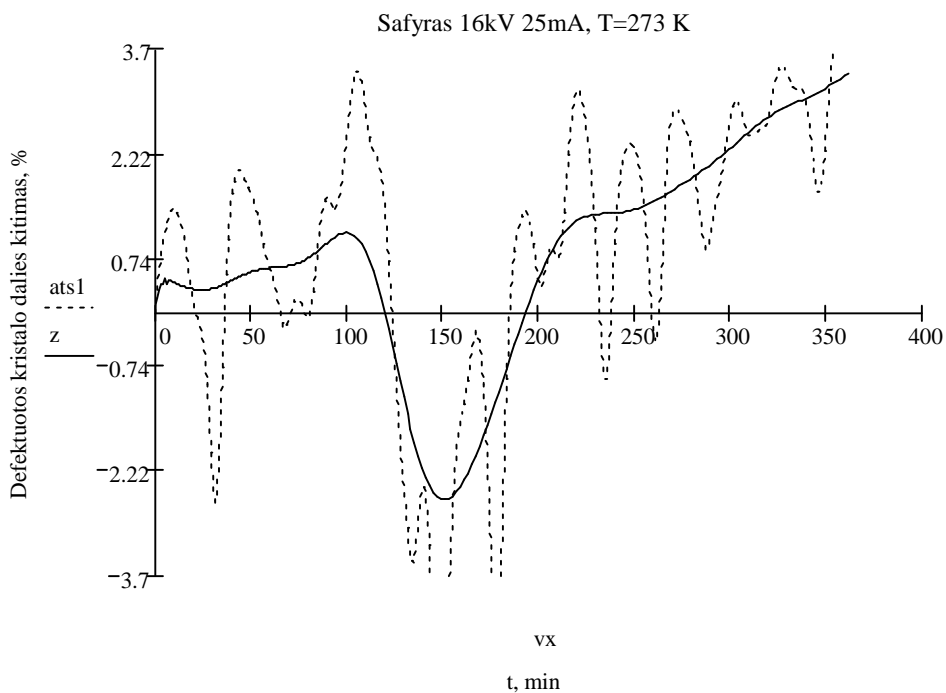
$X, \%$	$I_x$	$100 - X, \%$	$\frac{I_0}{I_x}$	$\ln \frac{I_0}{I_x}$	$\overline{u_{stX}^2}, \text{ \AA}$	$\sqrt{u_{stX}^2}, \text{ \AA}$
99,95	0,9995	0,05	1,000500	0,000500125	0,0000238735	0,0048860509
99,9	0,999	0,1	1,001001	0,0010005	0,0000477589	0,0069107829
99,85	0,9985	0,15	1,0015023	0,001501126	0,0000716563	0,0084650061
99,8	0,998	0,2	1,0020040	0,002002002	0,0000955657	0,0097757696
99,75	0,9975	0,25	1,002506	0,00250313	0,0001194856	0,0109309474
99,5	0,995	0,5	1,005025	0,00501254	0,0002392739	0,0154684796
99,25	0,9925	0,75	1,007557	0,007528266	0,0003593624	0,0189568553
99	0,99	1	1,010101	0,01005034	0,0004797535	0,0219032762
98	0,98	2	1,020408	0,02020271	0,0009643774	0,0310544268
95	0,95	5	1,052632	0,05129329	0,0024484879	0,0494821977
90	0,90	10	1,111111	0,10536052	0,00502939	0,070918192
80	0,80	20	1,25	0,22314355	0,0106517691	0,1032074081
70	0,70	30	1,428571	0,35667494	0,017025897	0,1304833208
60	0,60	40	1,666667	0,51082562	0,0243842878	0,1561546919
50	0,50	50	2	0,69314718	0,0330874171	0,1818994696
40	0,40	60	2,5	0,91629073	0,0437391861	0,209139155
30	0,30	70	3,333333	1,20397280	0,0574717049	0,2397325695
20	0,20	80	5	1,60943791	0,0768266032	0,2771761231
10	0,10	90	10	2,30258509	0,1099140203	0,3315328344
5	0,05	95	20	2,99573227	0,1430014373	0,3781553085
2	0,02	98	50	3,91202301	0,1867406239	0,4321349603
1	0,01	99	100	4,60517019	0,219828041	0,4688582312

Brėžiame safyro kristalo girdelės vidutinių kvadratinų nuokrypų priklausomybę nuo defektuotos kristalo dalies, kai  $2\Theta = 76,37^\circ$  ir  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$  (17 pav.).



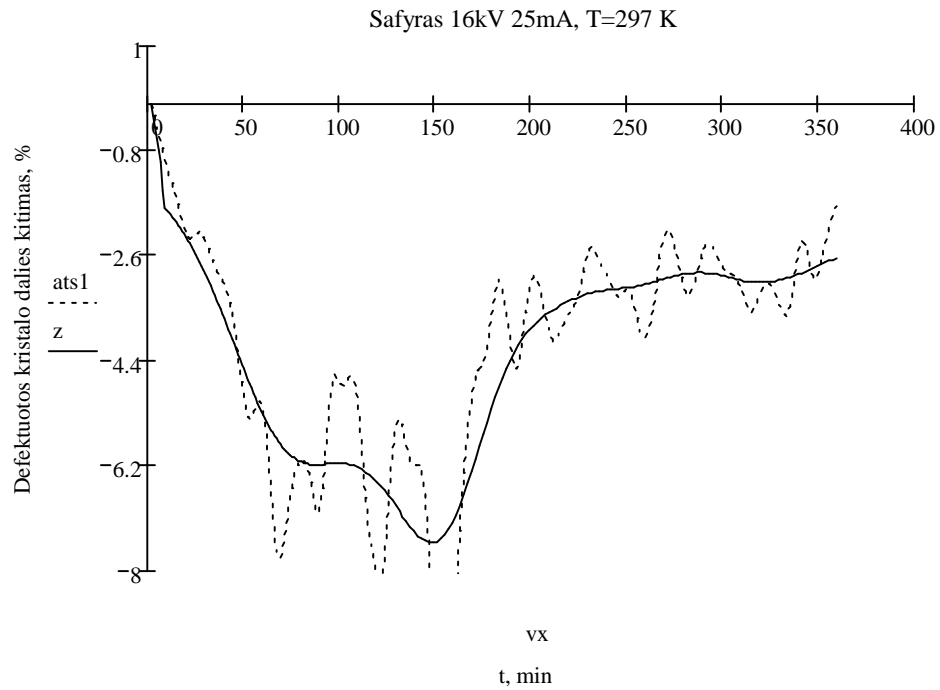
**17 pav. Safyro kristalo gardelės vidutinių kvadratinų nuokrypų priklausomybė nuo defektuotos kristalo dalies, kai  $2\Theta = 76,37^\circ$ ,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$**

Sulyginę 6, 8, 10, 12, 14 ir 16 pav. atvaizduotų grafikų duomenis su safyro kristalo gardelės vidutinių kvadratinų nuokrypų priklausomybės nuo defektuotos kristalo dalies grafiku (17 pav.), nubrėžiame kaip kito safyro kristalo defektuota dalis švitinimo eigoje 18, 19, 20, 21, 22 ir 23 pav.

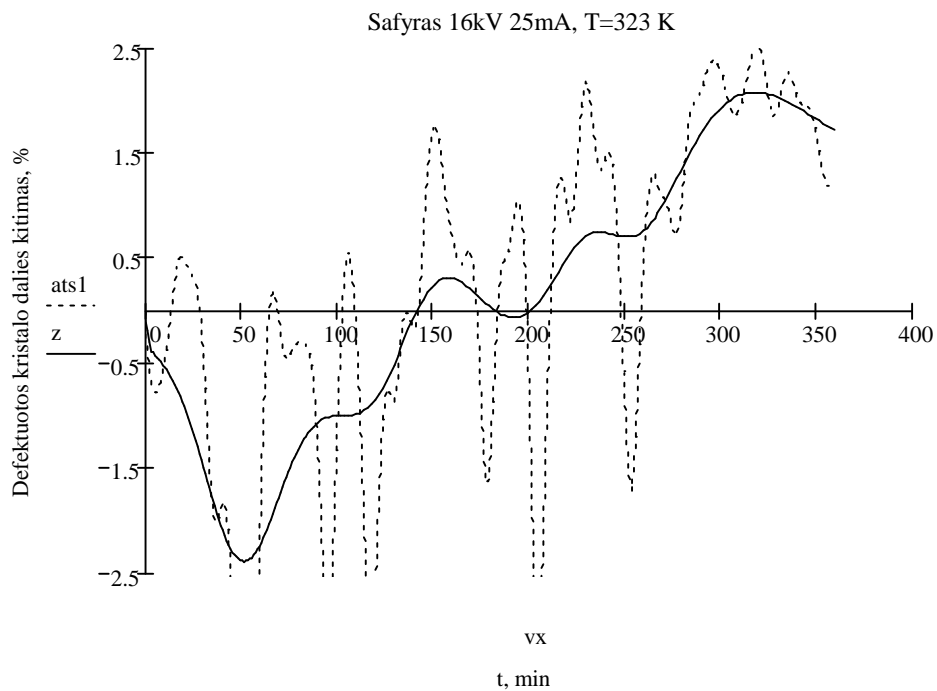


**18 pav. Safyro kristalo bandinio gardelės defektuota dalis švitinimo eigoje, kai  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=273\text{K}$ .**

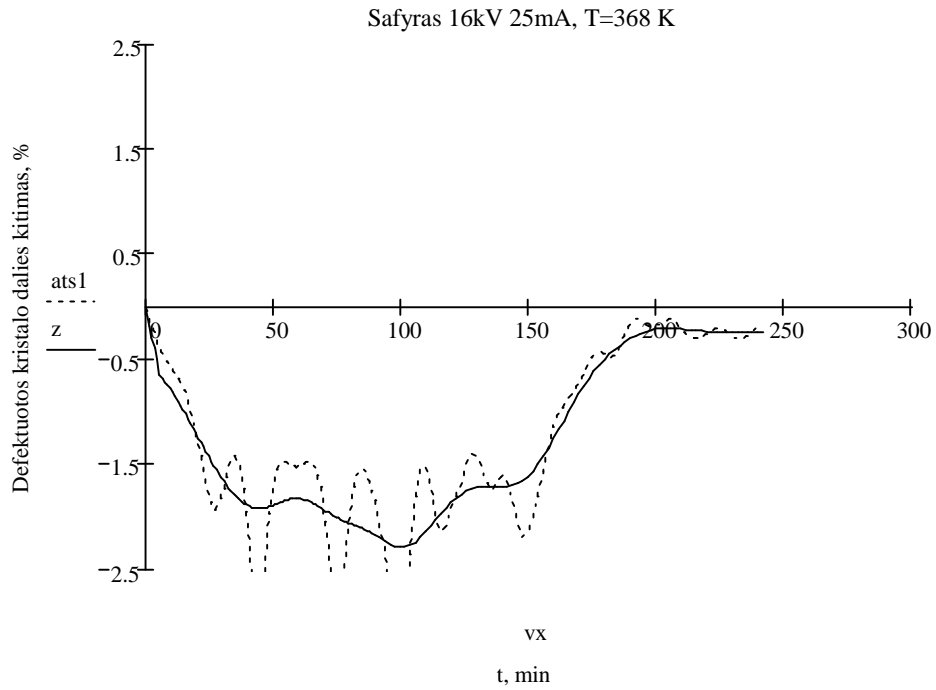




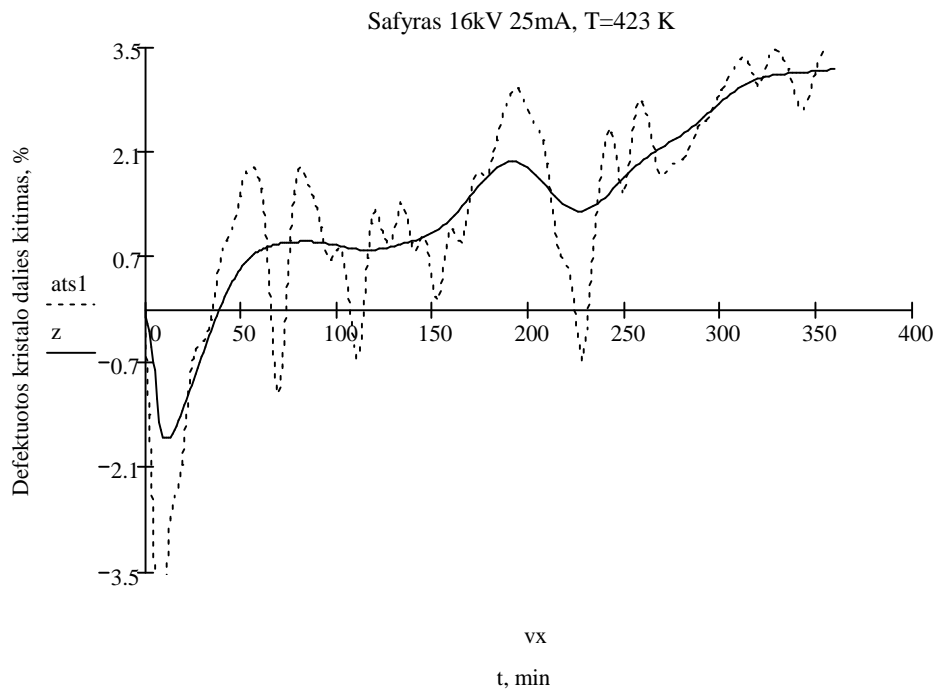
**19 pav. Safyro kristalo bandinio gardelės defektuota dalis  
švitinimo eigoje, kai  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=297\text{K}$ .**



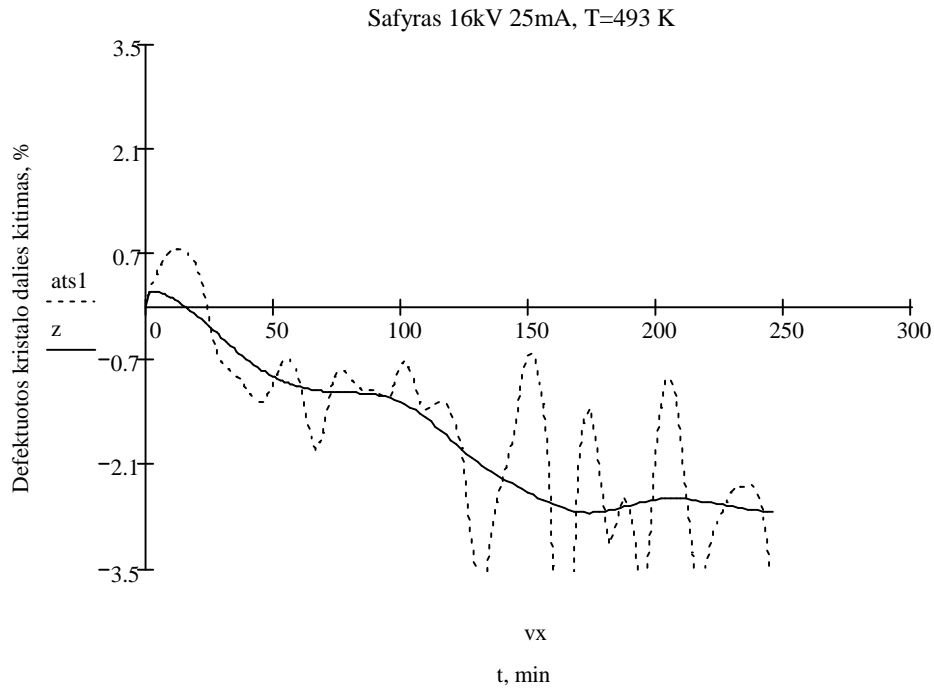
**20 pav. Safyro kristalo bandinio gardelės defektuota dalis  
švitinimo eigoje, kai  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=323\text{K}$ .**



**21 pav. Safyro kristalo bandinio gardelės defektuota dalis  
švitinimo eigoje, kai  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=368\text{K}$ .**



**22 pav. Safyro kristalo bandinio gardelės defektuota dalis  
švitinimo eigoje, kai  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=423\text{K}$ .**



**23 pav. Safyro kristalo bandinio gardelės defektuota dalis  
švitinimo eigoje, kai  $U_a=16\text{kV}$ ,  $I_a=25\text{mA}$  ir  $T=493\text{K}$ .**

Iš nubraižytų grafikų 18, 19, 20, 21, 22 ir 23 pav., juos sulyginus su intensyvumo grafikais 5, 7, 9, 11, 13 ir 14 pav., matosi, kad defektų kiekis safyro kristale kinta priklausomai nuo intensyvumo kitimo. Didėjant intensyvumui, vyksta rentgenografinis kristalo tvarkymasis defektų skaičius kristale mažėja, o intensyvumui mažėjant, vakansijų daugėja ir vyksta kristalo ardymas.

Iš grafikų 18 — 21 pav., matome, kad esant temperatūroms 273K — 368K defektų kiekis safyro kristale priklauso nuo kristalo švitinimo laiko ir nuo kristalo temperatūros. Kuo aukštesnė monokristalo temperatūra, tuo greičiau baigiasi monokristalo tvarkymasis ir prasideda kristalo ardymas (defektų skaičius monokristale pradeda didėti).

## Išvados

Išanalizuota teorinė medžiaga ir ištirta rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro intensyvumo priklausomybė nuo safyro kristalo defektų. Išmatavus rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro intensyvumus, nustatyta gardelės vidutinės kvadratinės nuokrypos ir defektų koncentracijos kitimas, safyro kristale, švitinimo eigoje.

1. Esant Cu anodo rentgeno vamzdžio  $U_a=16\text{kV}$  ir  $I_a=25\text{mA}$  darbo režimui buvo gauta, kad esant 273-368K  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monokristalo temperatūrai švitinimo pradžioje vyksta dalies gardelės defektų rentgenografinis naikinimas, ko pasekoje mažėja defektuota gardelės dalis.
2. Rentgenografinis gardelės struktūros tvarkymosi procesas trumpėja didėjant monokristalo temperatūrai ir nutrūksta nepasiekus 423K.
3. Parinkus reikiamą darbo režimą rentgenografiškai yra įmanoma sumažinti kristalo defektiškumo laipsnį.

Panaudojant rentgeno spinduliuotės sukeltą vakansijų generavimą, ateityje galima tikėtis naujų prietaisų gamybos technologijų.

## Literatūra

1. Fewster P. F. X-ray scattering from semiconduction. London, 2000;
2. [http://213.190.52.9/Mokslai/CD/El\\_pagrindai/11.%20IG%20elementai.doc](http://213.190.52.9/Mokslai/CD/El_pagrindai/11.%20IG%20elementai.doc);
3. [http://www.ff.vu.lt/studentams/tekstai/fizika\\_medicinos\\_ir\\_gamtos\\_mokslu\\_studentams/74.doc](http://www.ff.vu.lt/studentams/tekstai/fizika_medicinos_ir_gamtos_mokslu_studentams/74.doc) [žiūrėta 2006 10 17];
4. <http://www.mechanikas.mf.ktu.lt/Ambroza/Metalu%20tyrimo%20metodai.doc> [žiūrėta 2006 10 17];
5. Janavičius A. J., Banys J., Purlys R., Balakauskas S. The diffusion coefficient of vacancies excited by x-ray in monocrystalline Si. Lithuanian Journal of Physics, No. 5(42), 2002;
6. Janavičius A. J., Purlys R., Norgėla Ž., Balakauskas S., Mekys A. Relaxation processes in Ge crystal irradiated by soft x-rays. KTU tarptautinė medžiagotyros konferencija, Palanga, 2007;
7. Janavičius A. J., Purlys R., Norgėla Z. Investigation of compound relaxation processes and vacancies dynamics in the crystal lattice of Si irradiated by soft X-rays. Acta Physica Polonica A, No. 2(109), 2006;
8. Javorskis B., Detlafas A., Milkovskaja L., Sergejevas G. Fizikos kursas, D3. Vilnius, 1970;
9. Kalačiovas A. Minkštosios rentgeno spinduliuotės įtakos safyro gardelei. Vilnius, 2006;
10. Karpus V. Kietųjų kūnų fizika kristalini būvis. Vilnius, 2002;
11. Markevičius V., Rupkus S., Valinevičius A. Medžiagų mokslas ir inžinerija, D2. Kaunas, 1999;
12. Matulis A. Kietojo kūno fizika. Vilnius, 2002;
13. Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. Москва, 1977;
14. Požėla I., Radvilavičius Č. Optika ir atomo fizika. Kaunas 2003;
15. Purlys R., Janavičius A. J., Mekys A., Balakauskas S. Storaasta J. Electrical conductivity of Si and GaAs monocrystals excited by soft x-rays. Lithuanian Journal of Physics, No. 4-6(41), 2001;
16. Purlys R., Norgėla Z., Šerstobojevas I., Bakakauskas S., Lankauskas A., Janavičius A.J. Influence of soft x-ray radiation on Si and Quartz diffraction peak intensity. Lithuanian Journal of Physics, 2002;
17. Purlys R., Rinkūnas R. Struktūrą matančios akys. Mokslas ir gyvenimas Nr. 12(576), 2005;

18. Šlekienė V., Stonytė J., Pelanskis S. Fizikos praktikumo metodika. Šiauliai, 2004;
19. Štaras S., Kirvaitis R. Mikroelektronikos pagrindai. Vilnius, 1995;
20. Tamašauskas A., Vosylius J., Radvilavičius Č. Fizika D3. Vilnius, 1992;
21. Tamulevičius S., Laukaitis G., Prosičevas I. Fizikiniai medžiagų tyrimo metodai. Kaunas, 2005;
22. Вавилов В. С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. Москва, 1990;
23. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Москва, 1972;
24. Кашкаров П. К. Образование точечных дефектов в полупроводниковых кристаллах. Физика, Nr. 1, 1999;
25. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Москва, 1978;
26. Ковба Л. М., Труно. В. К. Рентгенофазовый анализ. Москва, 1976;
27. Ормонт Б. Ф., Введение в физическую химию и кристалло-химию, полупроводников. Москва, 1973;
28. Финкель В. А., Низкотемпературная рентгенография металлов. Москва 1971;
29. Шаскоўльская М. П., Кристаллография. Москва, 1984.