ŠIAULIŲ UNIVERSITETAS GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS FIZIKOS KATEDRA

MARIUS ŠPOKAS

Fizikos magistratūros 2 kurso studentas

VAKANSIJŲ DIFUZIJOS TYRIMAS SILICIO MONOKRISTALUOSE

MAGISTRO DARBAS

Mokslinis vadovas dr. Žilvinas Norgėla

Šiauliai, 2007

Turinys

Įvadas	3
1. Radiacinių taškinių defektų generacija	7
2. Radiacijos stimuliuota atomų migracija ir difuzija	11
2.1. Radiacinių defektų įtaka migracijai ir difuzijai žemose temperatūrose	11
2.2. Radiacijos stimuliuota difuzija	11
3. Difuzijos procesų teorija	14
3.1 Difuzijos procesų lygtys ir jų sprendiniai	14
3.2 Radiacijos stimuliuota difuzija žemose temperatūrose	17
4. Minkštąja rentgeno spinduliuote veikiamų Si monokristalo bandinių	
laidumas	20
5. Laplaso transformacijų taikymas difuzijos lygties su šaltiniu	
sprendimui	29
5.1 Difuzijos lygtis ir jos sprendimas įskaitant generaciją	29
5.2 Difuzijos lygtis ir jos sprendimas įskaitant generaciją ir rekombinaciją	
bei baigtinę vakansijų gyvavimo trukmę	33
Išvados	38
Literatūros sąrašas	39

Anotacija

Šiame darbe sprendžiama tiesinė difuzijos lygtis, kurioje atsižvelgiama į vakansijų generaciją ir baigtinę gyvavimo trukmę. Atlikta literatūrinė analizė, siekiant susipažinti su radiacinių defektų susidarymo mechanizmais. Pasitelkus matematines programas sumodeliuoti difuzijos reiškiniai, remiantis eksperimentiniais duomenimis.

Darbo apimtis – 2 spaudos lankai. Darbas susideda iš penkių dalių. Pirmoje dalyje apžvelgiami radiacinių defektų generacijos mechanizmai. Nagrinėjamas kristalo elektroninės sistemos sužadinimas Rentgeno spinduliais.

Antroje atliekamo darbo dalyje nagrinėjama radiacinių defektų įtaka migracijai ir difuzijai žemose temperatūrose.

Trečioje dalyje pristatoma difuzijos procesų lygtys ir jų sprendiniai.

Ketvirtoje darbo dalyje nagrinėjamas eksperimentas, kuriame tiriamas silicio monokristalo bandinio laidumas veikiant jį minkštais rentgeno spinduliais.

Penktoje dalyje pateikiamas Laplaso transformacijų taikymas difuzijos lygtyje.

Аннотация

В работе решается прямое уравнение диффузии, в которой принимается во внимание генерация и время существования вакансии. Совершен анализ литературы, стремясь, познакомиться с механизмами создания дефектов. Применив математические программы, смоделировано явление диффузии, опираясь на данные эксперимента.

Объём работы – два печатных листа. Работа состоит из пяти частей. В первой части обозреваются механизмы генерации радиационных дефектов. Рассматривается система электронного возбуждения кристалла с помощью лучами Рентгена.

Во второй части представленной работы обозревается влияние радиационных дефектов на подвижность и диффузию при низких температурах.

В третьей части представляется уравнение процессов диффузии и их решение.

В четвёртой части работы рассматривается эксперимент, в котором изучается проводимость образца кремния, облучая его лучами Рентгена.

В пятом отделе представляется применение трансформации Лапласа в уравнение диффузии.

Įvadas

Šiuo metu intensyviai tiriama elektromagnetinės ir korpuskulinės spinduliuotės įtaka puslaidininkių bei puslaidininkinių prietaisų savybėms. Pirmieji eksperimentai, kuriuose gauta informacija apie radiacinius defektus silicyje (Si), buvo atlikti jau 1955 – 1960 m. Radiaciniais defektais vadinami lokalūs kristalo struktūros pakitimai veikiant elektromagnetinei arba korpuskulinei spinduliuotei. Įvairių rūšių spinduliuotei veikiant kristalą, jame gali atsirasti pavieniai taškiniai defektai: vakansijos, tarpmazginiai atomai, priemaišiniai atomai, gardelės mazguose ir tarpmazgiuose, defektų kompleksai ir t.t. Šie defektai gali stipriai įtakoti kristalo fizines savybes.

Radiaciniams defektams (Si) kristaluose tirti naudojama įvairių rūšių spinduliuotė: 10 keV – 2 MeV energijos elektronai [1, 2], jonai, neutronai, protonai, [3, 4 6], γ spinduliai [7].

Veikiant spinduliuotei, kristale sukuriami pirminiai taškiniai defektai: vakansijos V ir tarpmazginiai atomai I (Frenkelio pora). Energetinis barjeras neleidžia Frenkelio porai anihiliuoti iš karto po jos susikūrimo. Todėl vakansijos ir tarpmazginiai atomai, gali nutolti vienas nuo kito, nes yra judrūs net ir žemose temperatūrose [8].

Dėl pirminių defektų sąveikos su priemaišų atomais arba kitais struktūriniais defektais gali atsirasti defektų kompleksai [1].

Atsiradus defektui arba kompleksui, sutrinka kristalo struktūros periodiškumas. Dėl to draustinėje juostoje atsiranda papildomi energetiniai lygmenys [8]. Ar tam tikrą defektą atitinkantis energijos lygmuo yra užpildytas elektronais, ar yra tuščias, priklauso nuo Fermi lygmens padėties. Visi lygmenys, esantys žemiau Fermi lygmens, yra užpildyti. Visi lygmenys, esantys aukščiau Fermi lygmens, yra tušti. Vadinasi, priklausomai nuo defekto lygmens ir Fermi lygmens tarpusavio padėties, defekto elektrinė būsena gali kisti.

Jeigu

 $E_C - E_D \ll kT$

arba

 $E_D - E_V << kT,$

kur E_D - defekto energetinis lygmuo, E_C, E_V - laidumo ir valentinės juostų ribos atitinkamai, tai defektų lygmenys temperatūroje T bus pilnai jonizuoti (užkrauti). Donorai atiduos elektronus į laidumo juostą, o akceptoriai valentinėje juostoje sukurs skylutes. Tokie lygmenys vadinami sekliais. Defektai su sekliais, energetiniais lygmenimis, gali stipriai įtakoti puslaidininkio elektrinį laidumą.

Defektų energetiniai lygmenys tiriami EPR (Electron Paramagnetic Resonance), LVM (Localized Vibration Mode), DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) metodais. Šiuo

metu pirminiai defektai silicyje yra mažiau ištirti, nei defektų kompleksai, kurie susidaro iš pirminių defektų. Pirminių defektų energetinis spektras iki šiol nėra nustatytas vienareikšmiškai [10].

Greitos vakansijos, judančios p – Si kristale, buvo stebėtos apšvitinus kristalą tolydaus spektro minkštąja rentgeno spinduliuote [11]. Minkštąja rentgeno spinduliuote generuotų vakansijų sąlygotas laidumo Si monokristale kitimas ir ilgalaikė laidumo relaksacija nutraukus švitinimą buvo stebima [13] darbe.

Sugertos rentgeno spinduliuotės energija paprastai tiriamą bandinį sušildo labai nežymiai, todėl su šiuo procesu galime nesiskaityti. Bandinį švitinant spinduliuote, kurios energijos lygios arba kiek didesnės už atitinkamų atomų vidinių sluoksnių elektronų ryšio energijas, galima žymi fotoelektronų emisija. Todėl gali trūkinėti cheminiai ryšiai ir susidaryti lokaliniai kristalinės struktūros pokyčiai. Tuo pačiu turi keistis struktūrinis faktorius, kuris sąlygoja matuojamo intensyvumo dydį.

Ožė efekto metu [9] daugiaelektroninis atomas gali būti kelis kartus jonizuotas. Todėl valentiniams elektronams užpildant atsiradusias laisvas vakansijas vidiniuose atomo elektronų sluoksniuose trūkinėja ryšiai tarp atomų. Dėl to atomas gali palikti savo vietą, sudarydamas sąlygas vakansijai kristalinėje gardelėje atsirasti. Aptiktas stiprus Ožė efektas silicio kristale žadinant K sluoksnio elektronus [12], kai artima ryšio energijai fotonų energija yra apie 2 keV. Aišku, kad daugumos rentgeno spinduliuotės kvantų energija yra žymiai didesnė. Todėl didesnė jų dalis sąlygos fotoefektą kristalo gilesniuose, o ne Ožė efektą paviršiniuose sluoksniuose. Tačiau Si kristalą švitinant minkštąja rentgeno spinduliuote, kai energijų skirtumas siekia ~5 kartus, galima tikėtis paviršiuje vakansijas generuojančios spinduliuotės sugerties.

Problema:

Prof. A.J Janavičiaus, Ž. Norgėlos ir R. Purlio darbe "*Nonlinear diffusion in excited Si crystals* "vakansijų difuzijos tyrimui buvo panaudoti netiesinės difuzijos sužadintose sistemose lygties sprendiniai. Šiame darbe sprendžiama tiesinė difuzijos lygtis, kurioje atsižvelgiama į vakansijų generaciją ir baigtinę vakansijų gyvavimo trukmę.

Tyrimo objektas:

• radiaciniai defektai ir jų įtaka difuzijai silicio monokristaluose.

Tikslas:

• Vakansijų, generuotų minkštąja rentgeno spinduliuote Si monokristalo bandinyje, difuzijos modeliavimas remiantis bandinio elektrinio laidumo kitimu.

• Įvertinti minkštąja rentgeno spinduliuote Si monokristale generuotų vakansijų difuzijos koeficientus, vakansijų generacijos spartą ir jų gyvavimo trukmę atsižvelgiant į eksperimento metu gautus duomenis.

1. Radiacinių taškinių defektų generacija

Radiaciniais vadinami tokie defektais, kurie pasižymi didesniu arba mažesniu poveikiu kristalo gardelės struktūrai, veikiant ją korpuskuline arba elektromagnetine spinduliuote.

Kaip jau buvo minėta, pirminiai struktūros pakitimai, esant skirtingiems defektų susidarymo mechanizmams, neatsiejami nuo Frenkelio poros. Paprastai egzistuoja energetinis barjeras, trukdantis vakansijos ir tarpmazginio atomo anihiliacijai, bet jis pakankamai mažas. Kita vertus, abi Frenkelio komponentės arba viena iš jų yra pakankamai judrios, todėl judėdamos atsiskiria. Galiausiai sąveikaujant su priemaišomis, kitais struktūriniais defektais, formuojasi patvarios struktūros, kurios ir nusako radiacinį kristalo pažeidimą (kompleksai, klasteriai).

Galimi du radiacinių defektų generacijos mechanizmai [8]:

1. Smūginis mechanizmas (įvykus tiesioginiam greitos dalelės susidūrimui su kristalo gardelės atomu).

2. Elektroninės kristalo sistemos sužadinimas.

Pirmasis atvejis būdingas tik toms dalelėms, kurios turi didelį judesio kiekį: elektronams, jonams, neutronams. Elektromagnetinė spinduliuotė (γ spinduliai ir Rentgeno spinduliai) negali išmušti atomų iš gardelės mazgų tiesioginio susidūrimo metu. Tačiau elektromagnetinės spinduliuotės kvantai gali perduoti dalį savo energijos gardelės atomo elektronams branduolinio fotoefekto metu ir tokiu būdu sąlygoti radiacinių defektų atsiradimą. Mat vidiniuose Si atomo sluoksniuose K, L ir M rentgeno spinduliuotės sąlygotas fotoefektas sukuria 2-3 skylutes [9] (Ože efektas). Paviršiuje vieno atomo jungtis nedalyvauja ryšyje. Ože efektas, paviršiniuose atomuose sudaro sąlygas nutrūkti dar 2-3 ryšiams, nes skylutės yra užpildomos valentiniais elektronais. Taip susidaro galimybė nutrūkti tokiam ryšių skaičiui, kuris yra būtinas vakansijai susidaryti.

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

Iš bendrų samprotavimų galima suformuluoti sąlygas, būtinas šio mechanizmo realizavimui. Visų pirma, elektroninis sužadinimas turi būti lokalizuotas iki mikroskopinių dydžių, kitaip tariant arti tiriamojo atomo. Puslaidininkiuose tai įmanoma atlikti pasitelkiant jau greta esamus defektus (sužadinant valentinius elektronus) arba pasinaudojant daugkartine gardelės atomo giluminių sluoksnių jonizacija (paveikiant greitaisiais elektronais, rentgeno

spinduliais). Elektroninio sužadinimo gyvavimo periodas τ_{es} turi būti didesnis nei laikas, reikalingas atomą perkelti iš gardelės mazgo į tarpmazgį τ_{pb} . Pastariesiems būdingi periodiniai svyravimai, artimi šiluminiams kristalo svyravimams (~10⁻¹³ s). Galiausiai būtina, kad energija E_{es} perduodama atomui būtų pakankama, siekiant kuo didesnės tikimybės atomui ištrūkti iš mazgo, tai yra $E_{es} \sim E_a$. Iki slenkstinių defektų susidarymo klausimai aptariami 1954 metų literatūroje, pasiūlyti atitinkami modeliai, bet nuosekli teorija dar nesukurta. Visas siūlomas schemas galima suskirstyti į dvi klases priklausomai nuo mikroskopinių sričių, apibūdinančių defektų susidarymą: mechanizmai, paremti elektrostatiniu nestabilumu ir elektroninių svyravimų nestabilumu pasižymintys mechanizmai.

Elektrostatiniai defektų susidarymo mechanizmai realizuojami, kai tarpusavio ryšio energija elektriškai įkrautų ir sužadintų kartu su kitais dipoliais akivaizdžiai viršija kitas kristalo sąveikos energijas. Šitokią mechanizmo veikimo schemą lengva suprasti nagrinėjant joninį kristalą (pav. 1.1).



1.1 pav. Defekto susidarymas joniniame kristale, daug kartų jonizuojant anijoną

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: ~ 10^{-16} s << τ_{pb} . Nagrinėjamą mechanizmą galima pailiustruoti tokia pat energetine konfigūracine diagrama (1.2 pav.). Veikiant atomą dviguba jonizacija (procesas 1 – 2), konfigūracija apibūdinama III kreive, o mūsų atomo perėjimas į tarpmazgį be barjero vyksta (procesas 2 – 3). Paskui panaikinus elektroninį sužadinimą (procesas 3 – 4), atominė konfigūracija pereina į defektinę būseną. Defektų susidarymo greitis veda prie galutinių skaičiavimų:

$$\frac{dN_d}{dt} \sim \exp\left(-\frac{\tau_{es}}{\tau_p}\right) \exp\left(-\frac{E_{es}-E_p}{kT}\right),\tag{6}$$

kur $E_{es} = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \frac{q_1q_2}{r}$ – donorinio atomo (q₁) ir jonizuoto atomo (q₂) 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 (1.2 pav.).



1.2 pav. Konfigūracinė diagrama, iliustruojanti elektroninių svyravimų defektų susidarymo mechanizmą. Atominės konfigūracijos būsenos: I – pagrindinė, II – elektriškai sužadinta

Generuojant defektus naudojantis elektroninių virpesių mechanizmu, elektrinis sužadinimas 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 (1.3 pav.).



1.3 pav. Konfigūracinė diagrama paaiškinanti elektrostatinį defektų susidarymo mechanizmą. Atominės konfigūracijos būsenos: I – pagrindinė, II – vienkartinės ir III – dvigubos jonizacijos

Elektrono prisijungimas iš puslaidininkio esamos zonos į nurodytąjį centrą atitinka perėjimą nuo kreivės *I* prie kreivės *II* (procesas 1 – 2), ir konfigūracinės padėties pertvarkymas su koordinate Q₂. 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 Q₁ gali būti bendra atominei konfigūracijai pasitelkiant šilumines fliuktuacijas. Esant $E_{pb} - E_{es} \leq 0$ procesas vyksta nepriklausomai nuo temperatūros. Skaičiavimai, skirti panašiems į deimantus puslaidininkiams, veda prie santykinai greitos defektų generacijos:

$$\frac{dN_d}{dt} \sim R \exp\left(-\frac{E_{pb} - E_{sb}}{kT}\right),\tag{7}$$

kur R – nepastovios būsenos krūvininkų rekombinacijos sparta.

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

2. Radiacijos stimuliuota atomų migracija ir difuzija

2.1. Radiacinių defektų įtaka migracijai ir difuzijai žemose temperatūrose

Yra sukaupta eksperimentinių duomenų, patvirtinančių, kad žematemperatūrėje atomų migracijoje svarbų vaidmenį vaidina elektronų posistemės sužadinimai. Vykstant bespindulinei rekombinacijai per difunduojančio atomo energetinius lygmenis, išsiskiria šiluma ir sritis, aplink difunduojantį atomą yra lokaliai pakaitinama. Kad elektronu posistemės sužadinimas turi įtaką difuzijai žemose temperatūrose, galima spręsti iš tokių eksperimentinių ir teorinių duomenų:

 žematemperatūrė difuzija aktyvuojama veikiant spinduliuotei, kurios energija mažesnė už slenkstinę energiją.

2) migracijos procesus stimuliuoja šviesos poveikis.

egzistuoja spektrinė priklausomybė nuo difuziją stimuliuojančios šviesos bangos ilgio.

4) stebima žematemperatūrės difuzijos priklausomybė nuo pradinės kristalo elektronų posistemės būsenos, tai yra nuo kristalo laidumo tipo, legiruojančių priemaišų koncentracijos.

5) žematemperatūrėje difuzijoje būdinga maža aktyvacijos energija (žymiai mažesnė negu terminės difuzijos atveju).

6) žematemperatūrė difuzija yra aterminis medžiagos pernešimo procesas, t. y., elementarūs atomų šuoliai nesusiję su šiluminėmis šilumos fliuktuacijomis.

7) difuzijos koeficientas didėja didėjant spinduliuotės (šviesos iki slenkstinės energijos, elektronu, gama kvantu ir t. t.) srauto tankiui.

 žematemperatūrės difuzijos teoriniai modeliai numato, kad stimuliuota difuzija gali priklausyti nuo dalelių srauto tankio ir energijos.

2.2. Radiacijos stimuliuota difuzija

Jeigu apie radiacijos stimuliuotą difuziją nebūtų jokių eksperimentinių duomenų, tai remiantis paprastais samprotavimais, galima būtų numatyti tris skirtingus mechanizmus, kaip radiacija gali įtakoti difuzijos procesus.

Pažvelgus į bendrą difuzinio srauto išraišką:

$$I = CD_m \nabla \mu \,, \tag{2.1}$$

galima teigti, kad radiacija difuziją gali įtakoti dėl trijų priežasčių:

spinduliuotė gali keisti difunduojančių defektų srauto tankį C (difuzija stimuliuota defektais).

2) Radiaciją gali įtakoti elementaraus migracijos akto (elementaraus šuolio) tikimybę, o tuo pačiu ir difuzijos koeficientą D_m (radiacijos stimuliuota difuzija).

3) Gali įtakoti cheminio potencialo μ gradientą (difuzija stimuliuota laukais).

Spinduliuotė ne tik keičia vakansijų (V) ir tarpmazginių atomų (I) koncentraciją, bet gali atsirasti ir judrūs kompleksai (pvz.: divakansijos, vakansijos ir priemaišinis atomas). Taip pat veikiant radiacijai, lengvai difunduojančių atomų koncentracija gali padidėti dėl kompleksų skilimo (pvz. kompleksas tarpmazginis atomas ir priemaiša) arba difunduojančių atomų išlaisvinimo iš gaudyklių. Netgi švariausiose medžiagose egzistuoja tokių priemaišų kaip deguonis, anglis. Šios priemaišos yra pagavimo centruose difunduojantiems atomams, todėl tarpmazginių atomų judrumas silicyje (Si) yra ribotas ne tik potencialiniais barjerais, bet ir dėl to, kad difunduojantys atomai užstringa pagavimo centruose. Tarpmazginio migracijos mechanizmo atveju aktyvacijos energija, nustatyta iš aukštatemperatūrės migracijos eksperimentų, iš tiesų neatspindi potencialinio barjero aukščio.

Spinduliuotei veikiant kristalą, iš esmės keičiasi jo fundamentalios savybės. Laikyti, kad įvairių procesų kinetika priklauso vien nuo kristalo temperatūros, – nebekorektiška. Veikiant kristalą spinduliuotei, jame atsiranda nepusiausvyrosios, greitai kintančios Frenkelio poros, dar greičiau atsiranda ir pranyksta elektronų – skylių poros. Tokio sužadinto kristalo atominių ir elektroninių sužadinimų spektras yra neįprastas, daug sužadinimų yra aukštų energijų srityje. Dėl to kinetiniai procesai įgauna pobūdį, nebūdingą šiluminiams procesams. Atominiam sužadinimui yra būdinga tai, kad atskiri atomai, sąveikaudami su spinduliuote, įgyja dideles energijas (10keV). Tokie atomai gali perduoti impulsą difunduojantiems atomams, dėl to pastarųjų energija tampa pakankama, kad įveiktų potencialinius barjerus.

Spinduliuotės stimuliuota difuzija Si pasireiškia šiais būdais:

1) Priemaišos prasiskverbia iš paviršinio sluoksnio į kristalo gilumą.

2) Įterptos priemaišos kompensuoja bandinį legiruojančias priemaišas.

3) Įterptos priemaišos įtakoja koncentracinį profilį.

4) Įterptos priemaišos gali išlyginti legiruojančios priemaišos lokalius pasiskirstymo nevienalytiškumus.

5) Gali sukurti negrįžtamus puslaidininkių prietaisų parametrų pakitimus.

Difuzijos koeficiento pasikeitimas aiškinamas tuo, kad atomų judėjimo greičiui įtakos turi nepusiausvyrinių vakansijų koncentracijos padidėjimas, lokalus temperatūros padidėjimas, krentančių dalelių sklaidos procesai ir t. t..

3. Difuzijos procesų teorija

3.1 Difuzijos procesų lygtys ir jų sprendiniai

Dalelių difuzija vyksta dėl difunduojančių dalelių koncentracijos gradiento. Difuzijos proceso greitį apibūdina difuzijos koeficientas. Difuzijos koeficientas D paprastai išreiškiamas kvadratiniais centimetrais per sekundę (cm^2/s). Jo skaitinė vertė reiškia skaičių dalelių, pereinančių per 1 cm^2 plotą per 1 s, kai priemaišų koncentracijos gradientas lygus 1 cm^{-4} .

Difuzijos koeficientas labai priklauso nuo temperatūros. Kylant temperatūrai, difuzijos koeficientas sparčiai didėja. Temperatūrinė D(T) priklausomybė išreiškiama Arenijaus (*Arrhenius*) lygtimi:

$$D = D_0 e^{-W_a/kT} \tag{3.1}$$

čia D_0 – proporcingumo koeficientas; W_a – difuzijos proceso aktyvacijos energija; k – Bolcmano konstanta; T – difuzijos proceso temperatūra.

Kadangi koeficientas D_0 ir aktyvacijos energija W_a priklauso nuo daugelio veiksnių, tai (3.1) lygtis gerai tinka tik difuzijos koeficiento D priklausomybių nuo T ir W_a pobūdžiui išreikšti. Praktikoje priemaišų difuzijos koeficientas randamas iš literatūroje pateikiamų grafikų, sudarytų remiantis eksperimentų rezultatais.

Difuzijos teorija pagrįsta dviem dėsniais, kuriuos 1855 metais suformulavo šveicarų mokslininkas A. Fikas (*Fick*).

Vienmačiu atveju laikydami, kad difunduojančios dalelės skverbiasi į kristalą x ašies kryptimi, galime rašyti:

$$J(x,t) = -D\frac{\partial N(x,t)}{\partial x}$$
(3.2)

čia J – difunduojančių dalelių srauto tankis, N – difunduojančių dalelių koncentracija, t – laikas.

Antrojo Fiko dėsnio matematinę išraišką galima išvesti remiantis pirmuoju dėsniu.

Imkime ploną sluoksnį dx tarp dviejų vienetinio ploto plokštumų, statmenų difuzinio srauto krypčiai (2 pav.).



2 pav. Difuziniai srautai

Sakykime, kad difunduojančių dalelių koncentracija sluoksnyje laiko momentu t yra N(x,t). Prabėgus laikui dt, difunduojančių dalelių koncentracija tampa N(x,t+dt). Tada difunduojančių dalelių skaičiaus pokytis nagrinėjamame sluoksnyje per laiką dt yra

$$\left[N(x,t+dt) - N(x,t)\right]dx = \frac{\partial N(x,t)}{\partial t}dtdx$$
(3.3)

Difunduojančių dalelių koncentracija kinta todėl, kad difunduojančių dalelių srautas J(x,t) į nagrinėjamąjį sluoksnį per 1 plokštumą skiriasi nuo ištekančio per 2 plokštumą srauto J(x+dx,t). Dėl to, kad šie srautai nevienodi, difunduojančių dalelių skaičiaus pokytį sluoksnyje dx per elementarų laiką dt galime išreikšti formule:

$$\left[J(x,t) - J(x,t+dt)\right]dt = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x}dxdt$$
(3.4)

Sulyginę (3.3) ir (3.4) išraiškų dešiniąsias puses, gauname:

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial J(x,t)}{\partial t}$$
(3.5)

Įrašę į šią lygtį srauto tankio išraišką (3.2), gauname diferencialinę lygtį, kuria išreiškiamas antrasis Fiko dėsnis:

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2}$$
(3.6)

Ši lygtis aprašo difunduojančių dalelių kaupimosi greitį. Ja naudojantis galima nagrinėti difuzijos proceso dinamiką.

Išsprendus (3.6) lygtį, randama difunduojančių dalelių koncentracijos priklausomybė nuo difuzijos trukmės ir koordinatės, taigi galima apskaičiuoti difunduojančių dalelių pasiskirstymą kristale bet kuriuo laiko momentu.

Jei difunduojančių dalelių šaltinis yra nesenkantis, t. y. difunduojančių dalelių koncentracija kristalo paviršiuje nekinta (jeigu $N(0,t) = N_s = const$, kai $t \ge 0$), atsižvelgus į pradinę sąlygą

N(x,t) = 0, kai $x \ge 0$ ir t = 0,

bei ribinę sąlygą

$$N(x,t) = 0$$
, kai $x \to 0$ ir $t \ge 0$,

gaunamas toks antrosios Fiko diferencialinės lygties sprendinys:

$$N(x,t) = N_s erfc \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$
(3.7)

čia *erfc* - papildoma paklaidų funkcija (*error function complementary*), išreiškiama formule:

$$erfc = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{x} exp(-x^{2}) dx$$
 (3.8)

Dydis Dt vadinamas difuzijos nuotoliu.

Pagal (3.7) difunduojančių dalelių koncentracijos pasiskirstymą lemia difuzijos koeficientas D (proceso temperatūra T) ir difuzijos proceso trukmė t.

Tiesinės difuzijos lygties sprendinys (3.7) netiksliai aprašo difunduojančių dalelių įsiskverbimą medžiagoje dideliuose atstumuose *x*. Taip pat šis sprendinys netinka, kai difunduojančių dalelių koncentracija yra didelė. Esant didelėms koncentracijoms difuzijos koeficientas priklauso nuo koncentracijos.

3.2 Radiacijos stimuliuota difuzija žemose temperatūrose.

Tiriant spinduliuotės sąveiką su medžiaga, buvo sukaupta daug eksperimentinių ir teorinių darbų, skirtų radiacijos stimuliuotos difuzijos (RSD) tyrimui. Bandymuose paaiškinti RSD vyrauja dvi pagrindinės kryptys. Vienuose darbuose remiamasi tuo, kad difuzijos koeficientas yra susijęs su kristalo defektiškumu. Difuzijos spartos padidėjimas yra sąlygotas papildomai įvedamų į kristalą radiacinių defektų koncentracijos padidėjimu. Čia nepostuluojami jokie nauji difuzijos mechanizmai, teigiama, kad difuzija vyksta dėl elementarių atomo šuolių, aktyvuojamų šiluminėmis fliuktuacijomis. Kituose darbuose teigiama, kad gardelės ir elektronų sistemos sužadinimai, atsirandantys veikiant jonizuojančiai spinduliuotei, turi didelę įtaka atomų migracijai. Šiuo atveju gali pasireikšti visiškai nauji migracijos mechanizmai. Pavyzdžiui, elektronų sistemos sužadinimas difunduojančio atomo aplinkoje gali sukelti įvairias potencialinio barjero deformacijas. Taip pat potencialinio barjero inversiją arba išnykimą (kazkarov straipsnis), tai yra gali vykti difuzija, kuriai nereikalingas šiluminis sužadinimas. Tokia difuzija yra vadinama radiacijos stimuliuota difuzija žemose temperatūrose.

Panagrinėkime tokios difuzijos ypatumus.

Pagal Damaską-Gibsoną [8] priemaišų difuzijos koeficientas D(x) susideda iš dviejų dalių D_{τ} ir D*(x):

$$D(x) = D_T + D^*(x)$$
(3.9)

čia dešiniosios pusės pirmasis narys apibūdina šiluminę difuziją, antrasis radiacinių defektų įtakotą difuziją. Jeigu saviems kristalo atomams visus dydžius pirmoje formulėje užrašysime su indeksu, tai gausime:

$$D_{s}(x) = D_{s-T} + D_{s}^{*}(x)$$
(3.10)

Padarius prielaidą, kad kiekviename taške difuzijos koeficientas yra proporcingas lokaliam defektų tankiui:

$$\frac{D(x)}{D_{T}} = \frac{D_{s}(x)}{D_{s-T}}$$
(3.11)

Pažymėję radiacinių defektų difuzijos koeficientą D_d , galime užrašyti

$$D_{s}^{*}(x) = n_{d}^{*}(x)D_{d}$$
(3.12)

11 ir 12 įstatę į 1 išraišką gauname:

$$D(x) = D_T + \frac{D_T}{D_{s-T}} n_d^*(x) D_d$$
(3.13)

čia $n_d^*(x)$ yra tolydumo lygties defektų tankio sprendinys:

$$\frac{\partial n_d^*}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 n_d^*}{\partial x^2} + G(x) - \frac{n_d^*}{\tau_d}$$
(3.14)

kur τ_d - defektų gyvavimo trukmė, G(x)- defektų generavimo greitis

$$G(x) \sim I(x)\sigma_d \tag{3.15}$$

čia I(x) – krintančių dalelių srauto tankis, o σ_d – efektinis skerspjūvis. Pateikti samprotavimai rodo, kad radiacija stimuliuotos difuzijos atveju galima sumažinti temperatūrą difuzijos metu. Temperatūros sumažėjimą gali kompensuoti antrasis narys (3.15) lygtyje. RSD efektas priklauso nuo krintančių dalelių srauto tankio I(x). Kad įvertintume difuzijos koeficiento priklausomybę nuo temperatūros (3.13) lygtyje

$$D_T \approx D_{s-T} \approx D_d$$
.

Tada atsižvelgus į (3.16) ir (3.16') iš (3.13), gausime (3.17) išraišką:

$$D_{d} = D_{d}^{0} \exp(-E_{d} / kT)$$
(3.16)

$$\tau_d = \tau_d^0 \exp(E_0 / kT) \tag{3.16'}$$

čia E_0 – atkaitinimo aktyvacijos energija, E_d – defekto migracijos energija.

$$D(x) \approx D_d^0 \exp(-E_d / kT) [1 + I\sigma_d \tau_d^0 \exp(E_0 / kT)]$$
(3.17)

Iš (3.17) išraiškos matyti, kad kai $T \rightarrow \infty$ radiacinis narys pranyksta. Kai $T \rightarrow 0$ radiaciniai defektai neatsikaitina, tačiau ir nejuda, todėl, kad pirmasis narys artėja į nulį. Optimaliausia temperatūra, kurioje stipriausiai pasireikštų radiacijos įtaka difuzijai, yra tarp 500 – 800°C. Antrasis narys skliaustuose (3.17) lygtyje žymiai didesnis už vienetą, ir jeigu $E_0 \approx E_d$, tai tokiu atveju difuzijos koeficientas nepriklauso nuo temperatūros.

4. Minkštąja rentgeno spinduliuote veikiamų Si monokristalo bandinių laidumas

Modeliuodami difuziją pasinaudojome eksperimentų rezultatais, aprašytais [23] darbe.

Rentgeno spinduliuotei skverbiantis į medžiagą, jos intensyvumas dėl sklaidos ir dalinės sugerties silpnėja. Rentgeno spinduliuotės intensyvumas sklindant kristale mažėja eksponentės dėsniu [18]:

$$I_B = I_0 e^{-\mu x} \tag{4.1}$$

Bendru atveju sugerties koeficientas μ yra sudėtinis :

$$\mu = \mu_k + \mu_f + \mu_p \tag{4.2}$$

čia μ_k , μ_f ir μ_p atitinka Komptono fotoefekto ir porų susidarymo sąlygotus sugerties koeficiento narius. Kadangi bandiniai mūsų atveju yra veikiami minkštąja rentgeno spinduliuote ($\lambda \ge 1,7 \cdot 10^{-10} m$), Komptono efektas labai silpnas, o porų susidarymas yra neįmanomas [18], todėl pagrindinis spinduliuotės sugerties mechanizmas yra fotoefektas.

Bandinių storis buvo toks (3 mm), kad išsklaidyta rentgeno spinduliuotė negalėjo pro juos prasiskverbti. Todėl visa į bandinį patekusi rentgeno spinduliuotė buvo sugerta. Vidiniuose Si atomo sluoksniuose K, L, M rentgeno spinduliuotės sąlygotas fotoefektas sukuria 2-3 skylutes [9] (Ože efektas). Paviršiuje vieno atomo jungtis nedalyvauja ryšyje. Ože efektas, paviršiniuose atomuose sudaro sąlygas nutrūkti dar 2-3 ryšiams, nes skylutės yra užpildomos valentiniais elektronais. Taip susidaro galimybė nutrūkti tokiam ryšių skaičiui, kuris yra būtinas vakansijai susidaryti. Per tam tikrą laiką (priklausomai nuo bandinio ir darbo režimo), sukurtų vakansijų skaičius pasiekdavo įsotinimą. Kadangi bandinio švitinimas truko pakankamai ilgai, paviršiuje sukurtų vakansijų skaičius ir efekto absoliutus dydis išauga iki eksperimentiškai išmatuojamų dydžių. Taigi fotoefekto sugerties koeficientą galime išskaidyti į dvi dalis:

$$\mu_f = \mu_f^{kr} + \mu_f^{pav} \tag{4.3}$$

čia μ_f^{kr} ir μ_f^{pav} atitinka fotoefektą kristalo viduje (atsiranda laisvieji elektronai ir skylės) ir fotoefektą kristalo paviršiuje (atsiranda laisvieji elektronai ir vakansijos).

Difunduodamos p laidumo tipo Si kristale neigiamai užkrautos V^- ir V^{2-} vakansijos elgiasi kaip viengubai ir dvigubai užkrauti neigiami akceptoriai [14]. Jos padidina bandinio elektrinį laidumą. Maksimalaus V^- ir V^{2-} vakansijų prasiskverbimo gylis prilauso nuo vakansijų difuzijos kristale trukmės ir jų difuzijos koeficiento [15]:

$$x = 1,61612\sqrt{D_{y}t_{0}} \tag{4.4}$$

čia D_v yra vakansijų difuzijos koeficientas (skirtingas V^- ir V^{2-} vakansijoms), užrašomas taip[16]:

$$D_{v} = D_{0}e^{-\Delta H_{m}/kT}$$

$$\tag{4.5}$$

Pastarojoje formulėje ΔH_m yra vakansijų migracijos sužadinimo energija.

Buvo paruošti *p* laidumo tipo, legiruoti boru (B) Si bandiniai (kristalo matmenys $3.0 \times 3.0 \times 3.0 \text{ mm}^3$, Holo judris $\mu_{0H} = 500 \pm 5 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, $p_0 = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma_0 = 1.51 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) su ominiais kontaktais (4.1 pav).

Paveikslėlyje 4.2 pateikta laidumo nuolatinei srovei prieklausa nuo švitinimo trukmės. Paveikslėlyje pavaizduoti eksperimento rezultatai, kai temperatūra $22^{\circ}C$. Chromo (Cr) anodo įtampos vertė buvo 9 kV, o anodinė srovė – 23 mA.



4.1 pav. Paruoštų bandinių kontaktų schema.



4.2 Pav. Laidumo R^{-1} $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ nuolatinei srovei prieklausa švitinimo trukmės t. Nutraukus švitinimą (nutraukimo momentą žymi vertikali brūkšninė linija) prasideda laidumo relaksacija.



4.3 Pav. Laidumo R^{-1} $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ nuolatinei srovei prieklausa nuo kvadratinės šaknies iš švitinimo trukmės t, kai temperatūra $22^{\circ}C$.



b)

4.4 Pav. Nutraukus švitinimą prasideda laidumo relaksacija. a) Grafike vaizduojama laidumo pokyčio ΔR^{-1} (Ωcm)⁻¹ prieklausa nuo laiko t. Taškai vaizduoja eksperimento rezultatus, ištisinė linija vaizduoja eksperimento rezultatus aproksimuotus dviem eksponentinėmis funkcijomis, kai V²⁻ vakansijų gyvavimo trukmė $\tau_2 = 8$ min ir V vakansijų gyvavimo trukmė $\tau_1 = 480$ min. b) Grafike vaizduojama laidumo $ln(\Delta R^{-1})$ prieklausa nuo laiko t. <u>2 priedas</u>

Iš eksperimentinės elektrinio laidumo σ priklausomybės nuo kvadratinės šaknies iš švitinimo laiko $\sqrt{t_s}$ (4.3 pav.), galime rasti laiką, per kurį difunduojančios vakansijos prasiskverbia pro bandinį ir pasiekia kontaktus (4.1 pav). Grafike atidėta laidumo priklausomybė ne nuo švitinimo laiko, bet nuo kvadratinės šaknies iš laiko. Laidumo pokytis yra tiesiog proporcingas užkrautų vakansijų prasiskverbimo gyliui, kuris savo ruožtu proporcingas $\sqrt{t_s}$. Kadangi grafikuose galima išskirti dvi tiesiąsias dalis, tai mes manome, kad čia difunduoja dviejų rūšių: didelio judrio V^{2^-} ir mažiau greitos V^- vakansijos. Greitesnėmis V^{2^-} vakansijomis bandinys užsipildo per laiką t_{s1} , o lėtesnėmis per laiką t_{s2} .

Bandinio, legiruoto boru elektrinis laidumas apskaičiuojamas taip:

$$\sigma_1 = p_1 e \mu_p, \tag{4.6}$$

čia p_1 - skylučių koncentracija, o μ_p - jų judris. Jei skylučių koncentracija pasikeičia iki p_2 , tai toje pačioje temperatūroje bandinio laidumas bus:

$$\sigma_2 = p_2 e \mu_p \tag{4.7}$$

Išmatavus neapšvitinto bandinio elektrinį laidumą σ_1 galime rasti boro (akceptorių) koncentraciją p_1 , T = 300K temperatūroje. Iš laidumo priklausomybės nuo laiko grafiko (4.3 pav.) bei (4.6) ir (4.7) randame rentgeno spinduliuote paveikto bandinio skylučių koncentraciją p_2 .

Po švitinimo laiko t_{s1} , Si bandinys užpildomas V^{2-} vakansijomis ir dalinai užpildomas V^- vakansijomis. Per laiką t_{s2} užpildomas pilnai V^- vakansijomis. Laiko momentu t_{s1} bandinio laidumas yra padidėjęs dydžiu $\Delta \sigma$. Šis laidumo pokytis atsiranda dėl skylučių Δp^{s-} ir Δp^{s2-} , sukurtų atitinkamo krūvio vakansijomis, koncentracijos padidėjimo. Per laiką t_{s2} , kai bandinys užpildomas abiejų rūšių vakansijomis, bandinio laidumas padidėja dydžiu $\Delta \sigma^{s}$. Taigi skylučių koncentracija:

$$p_2 = \Delta p^{s-} + \Delta p^{s2-}.$$

Toliau galima atskirai apskaičiuoti Δp^{s-} ir $\Delta p^{s^{2-}}$ skylučių koncentracijas. Užrašome tokį sąryšį:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma^{s}} = \frac{\Delta p^{s-} + \Delta p^{2-}}{\Delta p^{s-} + \Delta p^{s2-}}$$
(4.8)

Atsižvelgus į (4.4), galima užrašyti:

$$\frac{\Delta p^{2-}}{\Delta p^{s2-}} = \sqrt{\frac{t_{s1}}{t_{s2}}}$$
(4.9)

Išsprendus pastarąsias lygtis, galima rasti Δp^{s-} ir $\Delta p^{s^{2-}}$ skylučių koncentracijas.

Matome kad šiuo atveju neigiamai įkrautų vakansijų arba skylučių skaičius Si kristale tiesiogiai proporcingas švitinimo trukmės kvadratinei šakniai. Iš 4.3 pav. matosi, kad minkštąja rentgeno spinduliuote žadinamame Si kristale difunduoja dviejų rūšių vakansijos. Per laiką $t_1 = 13$ min kristalo tūris užsipildo greitomis dukart neigiamai užkrautomis vakansijomis V^{2-} . Per laiką $t_2 = 160$ min kristalo tūris užpildomas lėčiau judančiomis dukart neigiamai užkrautomis vakansijomis V^- . Manydami, kad prasiskverbimo gylis proporcingas \sqrt{Dt} randame Rentgeno spinduliuote sužadintų vakansijų difuzijos koeficientus:

$$D^{2^{-}} = 5 \cdot 10^{-4} \, cm^2 \, / \, s$$
$$D^{2^{-}} = 4 \cdot 10^{-5} \, cm^2 \, / \, s$$

Neigiamai užkrautos vakansijos padidina skylučių koncentraciją Δp . Tai, savo ruožtu sukelia bandinio laidumo padidėjimą:

$$\Delta \sigma = \Delta p \cdot e\mu_p \tag{4.10}$$

Žinant skylučių judrį $\mu_p = 500 \frac{cm^2}{V \cdot s}$ ir kristalo tūrį V = $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ cm³, iš eksperimento rezultatų galime apskaičiuoti sužadintų vakansijų paviršinę koncentraciją N_s :

$$\Delta p \cdot V = 0.2745 \cdot N_s \cdot x_0 \tag{4.11}$$

ir į tūrį V įvestų vakansijų koncentraciją:

$$\Delta p^{-} = 3.7 \cdot 10^{11} cm^{-3}, \ N_{s^{-}} = 4.5 \cdot 10^{12} cm^{-1},$$

$$\Delta p^{2-} = 3.7 \cdot 10^{11} cm^{-3}, \ N_{s^{2-}} = 2.3 \cdot 10^{12} cm^{-1}.$$
 (4.12)

4.4 pav. b) vaizduojama laidumo $ln(\Delta R^{-1})$ prieklausa nuo laiko t. Nutraukus švitinimą laidumo vertė artėja prie tam tikros pradinės reikšmės. Laikant, kad laidumo mažėjimą lemia dviejų rūšių vakansijų koncentracijos mažėjimas dėl jų baigtinės gyvavimo trukmės, laikinę priklausomybę galime pavaizduoti dviejų eksponenčių suma:

$$\sigma = \sigma_{01} \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + \sigma_{02} \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)$$

čia τ_1, τ_2 vakansijų gyvavimo trukmės, σ_{01}, σ_{02} laidumo, sukuriamo nepusiausvyraisiais krūvininkais, vertės pradiniu laiko momentu. Iš (4.4 pav. b) gauta V^{2-} vakansijų gyvavimo trukmė $\tau_2 = 8$ min ir V vakansijų gyvavimo trukmė $\tau_1 = 480$ min.

Kaip matome, minkštąja rentgeno spinduliuote generuotų dviejų rūšių sužadintos būsenos vakansijų difuzijos koeficientai kambario temperatūroje (apie 290 K) yra žymiai didesni už terminiu būdu sužadintų vakansijų difuzijos koeficientus.

Toks didelis difuzijos koeficientas gali būti paaiškintas Si gardelės sužadinimu. Spinduliuotės kvantams sąveikaujant su gardelės atomais, Ože efekto metu išplėšiami elektronai iš Si atomų K, L ir M sluoksnių. K sluoksnio elektronų ryšio energija Si atome yra E = 1844 eV. Žinant, kad rentgeno spinduliuotės ištisinio spektro maksimumo bangos ilgis priklauso nuo anodinės įtampos $\lambda = 18.517/U$, galime apskaičiuoti mažiausią anodinę įtampą, reikalingą Ože efektui sukūrimui. Si kristale $U_{min} = 2.754 \text{ kV}$. Eksperimente naudotos anodinės įtampos yra pakankamos (5,5 kV – 17 kV) Ože efekto sukūrimui. Ože elektronai gali jonizuoti arba sužadinti aplinkinius atomus, dalyvauti bespindulinėje rekombinacijoje. Dėl Kuloninės sąveikos tarp išplėštų elektronų ir gardelės atomų, pastarieji gali pereiti į 1eV energijos metastabilią būseną (4.5 pav. šuolis $1 \rightarrow 2$) arba 0,8 eV energijos tarpmazgines būsenas.



4.5 pav. Atomų potencinės sąveikos energijos U(r) diagrama.

Kad atomas pereitų į metastabilią būseną, jis turi įveikti $\Delta E = 1,5$ eV potencialinį barjerą. Kad pereitų iš metastabilios būsenos į tarpmazgį (4.5 pav. šuolis 2 \rightarrow 3), papildomai reikia pereiti 0.5 eV aukščio potencialinį barjerą.

Si atomui perėjus į metastabilią būseną (4.5 pav. šuolis $1 \rightarrow 2$) arba į tarpmazgį (4.5 pav. šuolis $1 \rightarrow 3$), atsiranda vakansijos. Jeigu atomas pereina į metastabilią būseną, tai vakansija taip pat yra metastabili. Vakansijos gali migruoti, jei bent du ryšiai yra nutraukti. Kiekvieno ryšio nutraukimui reikia 0.35 eV energijos. Silicio atomui grįžtant iš metastabilios būsenos į savo vietą (4.5 pav. šuolis $2 \rightarrow 1$) išskiriama 1 eV energija. Šios energijos užtenka vakansijų migracijai.

Dalis atomų iš metastabilių būsenų gali pereiti ne į greta esančias sužadintas metastabilias vakansijas (4.5 pav. šuolis $2 \rightarrow 1$), bet į stabilius tarpmazgius (4.5 pav. šuolis $2 \rightarrow 3$). Tačiau tokie perėjimai mažina sužadintų vakansijų skaičių.

5. Laplaso transformacijų taikymas difuzijos lygties su šaltiniu sprendimui 5.1 Difuzijos lygtis ir jos sprendimas įskaitant generaciją

Difuzijos lygtis su šaltiniu (pvz. Rentgeno spinduliais generuojamomis vakansijomis) jjungiamu laiko momentu t = 0

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} + G_n \delta(x) H(t)$$
(5.1)

 G_n – generacijos sparta (cm⁻² s⁻¹)

H(t) – Heavyside funkcija

Atlikus šios lygties Laplaso transformaciją laiko atžvilgiu gaunama:

$$S y(x) = D_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} y(x) - G_n \delta(x), \qquad (5.2)$$

Kur

$$\partial(x) = \begin{cases} \infty, x = 0\\ 0, x \neq 0 \end{cases}$$

 $\delta(x)$ – Dirako delta funkcija Laplaso transformacija pritaikyta funkcijai f(t) duoda

$$\int_{0}^{\infty} f(t) e^{-st} dt.$$

kai apatinė riba paimta 0, tada Laplaso transformacija atlikta su Dirako delta $\delta(t)$ duoda 1. (6.2) lygties sprendinys

$$S y(x) - D_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} y(x) = G_n \,\delta(x)$$
(5.3)

$$y(x) = C_{1} \cdot exp\left(\sqrt{\frac{S}{D_{0}}} \cdot x\right) + C_{2} \cdot exp\left(-\sqrt{\frac{S}{D_{0}}} \cdot x\right) +$$

$$+ \frac{G_{n} \cdot H(x)}{2\sqrt{D_{0}} \cdot S^{\frac{3}{2}}} \cdot exp\left(-\sqrt{\frac{S}{D_{0}}} \cdot x\right) - \frac{G_{n} \cdot H(x)}{2\sqrt{D_{0}} \cdot S^{\frac{3}{2}}} \cdot exp\left(\sqrt{\frac{S}{D_{0}}} \cdot x\right)$$

$$(5.4)$$

čia konstantos C_1 ir C_2 nusako koncentraciją, kai laikas t = 0. Jei $x = \infty$ viena tenkina y(x) = 0, tai $C_1 = 0$. Jei ribinė koncentracija kai t = 0 y(0) = 0, tai $C_2 = 0$. Tada sprendinys

$$y(x) = \frac{G_n \cdot H(x)}{2\sqrt{D_0} \cdot S^{\frac{3}{2}}} \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{S}{D_0}} \cdot x\right) - \frac{G_n \cdot H(x)}{2\sqrt{D_0} \cdot S^{\frac{3}{2}}} \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{S}{D_0}} \cdot x\right)$$
(5.5)

Atvirkštinė Laplaso transformacija duoda difuzijos lygties sprendinį

$$N_{x} = \frac{2 \cdot G_{n} \sqrt{t} \cdot H(x)}{\sqrt{D_{0} \cdot \pi}} \cdot exp\left(-\frac{x^{2}}{4D_{0} \cdot t}\right) - \frac{G_{n} \cdot H(x)}{D_{0}} + \frac{G_{n} \cdot H(x)}{D_{0}} \cdot erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{0}}}\right] (5.6)$$

Kai koordinatė *x* fiksuota, o laikas *t* pakankamai didelis, vyrauja pirmieji du nariai. Pavyzdžiui:

$$e^{-0.1} \approx 0.9$$

 $erf[0,1] \approx 0.1$ (5.7)

(5.6) sprendinį galima supaprastinti, laikant, kad praėjus ilgam laikui pirmajame naryje eksponentė artėja į 1 (5.7), o antrasis ir trečiasis nariai yra priešingų ženklų ir panašaus dydžio konstantos.

Tada iš (5.6) gauname:

$$N_x = 2G_n \sqrt{\frac{t}{D_0 \pi}} \tag{5.8}$$

(5.8) galioja, jeigu

$$\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} < 0.1$$

Panagrinėkime (6) sprendinį grafiškai skirtingais laiko momentais t = 1, 2 t = 0, 9 t = 0, 6.



Iš 5.1 pav. matome, kad dėl generacijos koncentracija (x = 0) paviršiuje didėja.

Panagrinėkime sprendinį kai $x = 0,3 \ cm$ kaip laiko funkciją. Tegul $G_n = 10^9$, o difuzijos koeficientas $D_0 = 10^{-4} \ cm^2/s$.



5.2 pav. vakansijų koncentracijos priklausomybė nuo laiko tam tikrame pastoviame įsiskverbimo gylyje x

Iš (5.2 pav.) matome, kad pastoviame gylyje koncentracija didėja didėjant laikui. Palyginkime (5.6) ir (5.8) sprendinių grafikus



5.3 pav. Vakansijų koncentracijos priklausomybė nuo laiko tam tikrame pastoviame įsiskverbimo gylyje x = 0,3 cm gauta pagal tikslų (5.6) ir asimptotinį (5.8) sprendinius.

Lygindami sprendinius matome, kad esant dideliam laikui, koncentracija tiesiog proporcinga $t^{1/2}$, gylyje *x*.

Iš (5.8) lygties matyti, kad tiesišką koncentracijos priklausomybę nuo $t^{1/2}$ galima susieti generacijos nariu G_n , tai yra.

$$N_x \sim G_n \sqrt{t}$$
.

Pabandykime panagrinėti tokį atvejį, kai difunduoja dviejų rūšių vakansijos. Tarkime, kad difunduoja greitos ir lėtos vakansijos, kurių difuzijos koeficientai yra D_1 ir D_2 atitinkamai. Tada x = 0,3 cm gylyje jų koncentracija didėja:

$$N_{x} = \frac{2 \cdot G_{n} \sqrt{t} \cdot H(x)}{\sqrt{D_{1} \cdot \pi}} \cdot exp\left(-\frac{x^{2}}{4D_{1} \cdot t}\right) - \frac{G_{n} \cdot H(x)}{D_{1}} + \frac{G_{n} \cdot H(x)}{D_{1}} \cdot erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{1}}}\right] (5.9)$$

$$N_{x} = \frac{2 \cdot G_{n} \sqrt{t} \cdot H(x)}{\sqrt{D_{2} \cdot \pi}} \cdot exp\left(-\frac{x^{2}}{4D_{2} \cdot t}\right) - \frac{G_{n} \cdot H(x)}{D_{2}} + \frac{G_{n} \cdot H(x)}{D_{2}} \cdot erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{2}}}\right] (5.10)$$

Bendra koncentracija:

$$N_{b} = \frac{2 \cdot G_{n} \sqrt{t} \cdot H(x)}{\sqrt{D_{2} \cdot \pi}} \cdot exp\left(-\frac{x^{2}}{4D_{2} \cdot t}\right) - \frac{G_{n} \cdot H(x)}{D_{2}} + \frac{G_{n} \cdot H(x)}{D_{2}} \cdot erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{2}}}\right] + \frac{2 \cdot G_{n} \sqrt{t} \cdot H(x)}{\sqrt{D_{2} \cdot \pi}} \cdot exp\left(-\frac{x^{2}}{4D_{2} \cdot t}\right) - \frac{G_{n} \cdot H(x)}{D_{2}} + \frac{G_{n} \cdot H(x)}{D_{2}} \cdot erf\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{2}}}\right]$$
(5.11)

Pavaizduota grafiškai 5.4 pav.



5.4 pav. Lėtų ir greitų vakansijų (skirtingi difuzijos koeficientai) koncentracijos priklausomybė nuo laiko tam tikrame pastoviame įsiskverbimo gylyje x = 0,3 cm. Storesnė linija vaizduoja suminę koncentraciją.

Iš grafiko matyti, kad koncentracija laikui bėgant didėja, įsotinimas nepasiekiamas. Vadinasi, reiktų atsižvelgti į baigtinę vakansijų gyvavimo trukmę.

5.2 Difuzijos lygtis ir jos sprendimas įskaitant generaciją ir rekombinaciją bei baigtinę vakansijų gyvavimo trukmę

Tegul šaltinis įjungiamas laiko momentu t = 0 taške x = 0

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} - G_n \delta(x) H(t) - \frac{N}{\tau}$$
(5.12)

čia τ yra gyvavimo trukmė. Tarkime, kad vakansijų koncentracija priklauso nuo gyvavimo trukmės:

$$N = u \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{5.13}$$

Tada diferencialinė lygtis tampa:

$$\frac{\partial u}{\partial t} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \frac{u}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = D_0 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - G_n \delta(x) H(t) - \frac{u}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) (5.14)$$

abi jos puses padalinę iš $exp(-t/\tau)$ gausime (14) lygtį tokio pat pavidalo kaip ir (1), išskyrus narį, apibūdinantį šaltinį

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - G_n \delta(x) H(t) \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)$$
(5.15)

Atlikus Laplaso transformaciją funkcijai

$$\exp\left(\frac{t}{\tau}\right), \text{ gauname } \frac{\tau}{(-1+s\tau)}$$

$$s \cdot y(x) - D_0 \frac{\partial^2 y(x)}{\partial x^2} = G_n \delta(x) \cdot \frac{\tau}{(-1+s)}$$
(5.16)

Po transformacijos randame lygties sprendinį:

$$y(x) = C_1 \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{S}{D_0}}x\right) + C_2 \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{S}{D_0}}x\right) + \frac{G_n \tau H(x)}{2\sqrt{D_0 S} \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{S}{D_0}}x\right) + 2\sqrt{D_0 S^3} \cdot \tau \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{S}{D_0}}x\right)} - \frac{G_n \tau H(x) \cdot \exp\left(2x\sqrt{\frac{S}{D_0}}\right)}{-2\sqrt{D_0 S} \cdot \exp\left(\frac{\sqrt{S}}{D_0}x\right) + 2\sqrt{D_0 S^3} \cdot \tau \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{S}{D_0}}x\right)}$$
(5.17)

Konstantas C_1 ir C_2 prilyginame nuliui, tenkindami nulines kraštines sąlygas. Tada (5.17) sprendinys supaprastėja

$$y(x) = \frac{G_n \cdot \tau \cdot H(x) \cdot \sin h\left(\sqrt{\frac{S}{D_0}}x\right)}{\sqrt{D_0 S} (1 - S\tau)}$$
(5.18)

Atvirkštinė Laplaso transformacija, pritaikyta (5.18) funkcijai, duoda integralą, kurį galima spręsti skaitmeniškai.

$$\int_{0}^{t} \frac{G_n \sqrt{\tau}}{4D_0 \sqrt{\pi S^{\frac{3}{2}}}} \cdot exp\left(-\frac{x^2}{4D_0 S} + \frac{-S+t}{\tau}\right) \cdot erf\left(\sqrt{\frac{-S+t}{\tau}}\right) dS$$
(5.19)

Atsižvelgus, kad buvo atliktas pakeitimas (5.13), vakansijų koncentracija gali būti skaičiuojama pagal tokią lygtį:

$$N(x,t) = exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)_{0}^{t} \frac{G_{n}\sqrt{\tau}}{4D_{0}\sqrt{\pi S^{\frac{3}{2}}}} \cdot exp\left(-\frac{x^{2}}{4D_{0}S} + \frac{-S+t}{\tau}\right) \cdot erf\left(\sqrt{\frac{-S+t}{\tau}}\right) dS \quad (5.20)$$

Žinodami, kad laidumą kuria greitos ir lėtos vakansijos pasinaudodami (5.20) formule galime nustatyti jų koncentraciją tam tikru laiko momentu (5.5 pav). Nustatant koncentraciją atsižvelgta į vakansijų gyvavimo trukmę, generacijos spartą ir difuzijos koeficientą.



5.5 pav. Greitų ir lėtų vakansijų koncentracijos priklausomybė nuo laiko. Raudona linija vaizduoja lėtų o mėlyna greitų vakansijų koncentraciją. Žalia linija – bendros koncentracijos atstojamoji.

Iš grafiko (5.5 pav.) matome, kad didelę įtaką bendrai koncentracijai pradiniu laiko momentu turi dvigubai jonizuotos vakansijos, kai tuo tarpu lėtųjų įtaką minimali. Stebėdami grafiką ilgesnį laiko tarpą pastebime, kad greitųjų vakansijų koncentracija nebedidėja (mėlyna linija), tuo pat metu pradeda didėti lėtų vakansijų koncentracija (raudona linija). Bendra dalelių koncentracija laikui bėgant didėja toliau, tačiau mažesne sparta. Greitų vakansijų koncentracija nebedidėja, dėl jų trumpos gyvavimo trukmės, lyginant su lėtomis vakansijomis. Parinkdami tam tikrą vakansijų gyvavimo trukmę ir generacijos spartą, galime palyginti eksperimentinius duomenis su matematinio modelio duomenimis (5.6 pav.).



5.6 pav. Bandinio laidumo priklausomybė nuo laiko. Raudona linija vaizduoja eksperimento rezultatus. Mėlyna linija – modelis, gautas su atitinkamais parametrais.

Greitesnių vakansijų generacijos sparta $G_{nl}=1\cdot10^7$ (cm⁻²·s⁻¹), gyvavimo trukmė τ =480 s, o difuzijos koeficientas $D_0=9\cdot10^{-5} \ cm^2/s$, lėtesnių vakansijų generacijos sparta $G_{nl}=3,5\cdot10^5$ (cm⁻²·s⁻¹), gyvavimo trukmė τ =28000 s, o difuzijos koeficientas $D_0=6\cdot10^{-6} \ cm^2/s$, skylučių judris μ =500 $\ cm^2/(V\cdot s)$. <u>1 priedas</u>.

Kaip matome, laidumo įsotinimą galima gauti tik atsižvelgus į baigtinę vakansijų gyvavimo trukmę.

Išvados

Šiame darbe sprendėme difuzijos lygtį atsižvelgdami į vakansijų paviršinę generaciją ir jų baigtinę gyvavimo trukmę.

- Remiantis eksperimentiškai nustatyta laidumo relaksacija, įvertintos vakansijų gyvavimo trukmės.
- Sukurtas matematinis modelis

Vakansijos, generuotos minkštąja rentgeno spinduliuote bandinio paviršiuje, difunduodamos į jo gilumą keičia bandinio elektrinį laidumą kontaktų srityje.

Darydami prielaidą, kad difunduoja dviejų rūšių vakansijos su skirtingais difuzijos koeficientais bei nevienoda gyvavimo trukme sumodeliavome bandinio savitojo elektrinio laidumo kitimo laikinę priklausomybę.

Keisdami vakansijų generacijų spartą suvienodinome grafinius eksperimento ir matematinio modelio rezultatus. Greitų vakansijų gyvavimo trukmė $\tau_g = 480$ s, lėtų vakansijų $\tau_l = 28000$ s. Greitų vakansijų generacijų sparta $G_g = 1 \cdot 10^7$ (cm⁻²·s⁻¹) o lėtų $G_l = 3,5 \cdot 10^5$ (cm⁻²·s⁻¹). Difuzijos koeficientai: greitų vakansijų $D_g = 9 \cdot 10^{-5}$ (cm²·s⁻¹) ir lėtų $D_l = 6 \cdot 10^{-6}$ (cm²·s⁻¹).

Literatūros sąrašas

[1] M. Suezawa et. al., J. Appl. Phys. 92, No. 11, p. 6561 (2002).

[2] B. Sigfridsson, J. L. Lindstrom, J. Appl. Phys. 47, No. 10, p. 4611 (1976).

[3] J. Bourgoin, M. Lannoo, Point Defects in Semiconductors I Theoretical Aspects, Moscow, Mir (1985). (Rusų kalba)

[4] Bourgoin, M. Lannoo, Point Defects in Semiconductors II Experimental Aspects, Moscow, Mir (1985). (Rusų kalba)

[5] L. Pranevičius, J. Dudonis, *Ion Beam Modification of Solids*, Vilnius, Mokslas (1980). (Rusų kalba)

[6] S. Coffa, V. Privitera, J. Appl. Phys. 81, No. 4, p. 1639 (1997).

[7] Y. Kawaguchi, N. Kuzuu, J. Appl. Phys. 80, No. 10, p. 5633 (1996).

[8] V.S. Vavilov, A. E. Kiv, O.P. Nijazova, *Mechanism of producing and Migration of Defects in Semiconductors*, Moscow, Science, (1981). (Rusų kalba)

[9] R. Karazija, Vvedenie v teoriju rentgenovskich i elektronnych spektrov svobodnych atomov, Vilnius, p. 274, (1987), (rusų k.).

[10] George D. Watkins, Mater. Sci. Semicond. Proc. 3, 227 (2000)

[11] R. Purlys, A.J. Janavičius, A. Mekys, S. Balakauskas, and J. Storasta, *Lith. J. Phys.*41, No. 4-6, p. 376 (2001).

[12] P. Lagarde, M. Pompa, R. Delaunay, A.M. Flank, J.Elect. Spectr. Relat. Phenom. 94, p. 229-235, (1998).

[13] A.J. Janavičius, J. Banys, R. Purlys, and S. Balakauskas, *Lith. J. Phys.* **42**, No. 5, p. 337 (2002).

[14] H.F. Matare, *Defect Electronics in Semiconductors*, New York, London, Sydney, Toronto, Wiley-Interscience, p. 463, (1971).

[15] A.J. Janavičius, Phys. Lett. A 224, p. 159, (1997).

[16] J.A. Van Vechten, Phys. Rev. B 10, No. 4, p. 1482 (1974).

[17] A.J. Janavičius, Acta Physica Polonica A, 93, 5-6, p. 731 (1998).

[18] J. Požėla, V. Jucienė, K. Požėla, Nucl. Instr. And Meth., A410, p. 111, (1998).

[19] A.N. Bubenikov, *Modeling Integral Microtechnologies, Devices and Schemes,* Moscow, p. 320, (1989), (rusų k.).

[20] A. Dargys, J. Kundrotas, *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP* (Vilnius, Science and Encyclopedia Publishers, 1994), p. 262.

[21] I. P. Stepanenko, *Foundations of microelectronics*, Soviet radio, Moscow 1980, p.424. (Rusų kalba).

[22] A.F. Chochlov, *Physics of solid state*, V. 1, High School, Moscow, 365 (2001). (Rusų kalba)

[23] A.J Janavičius, Ž. Norgėla, R. Purlys, The European Physical Journal – Applied Physics., Vol. 29, p. 127 – 131. (2005)

1 Priedas

$$\tau := 2800(G1 := 3.5 \cdot 10^5 D01 := 6 \times 10^{-6} M := 20(t_m = 0.3)$$

$$\tau 2 := 48(G2 := 1 \cdot 10^7 D02 := 9 \times 10^{-5} m := 0... M t_m := 60m$$

x - įsiskverbimo gylis (cm)

 τ - dvigubai juonizuotų vakansijų gyvavimo trukmė (s)

 $\tau 2$ - vieną kartą juonizuotų vakansijų gyvavimo trukmė (s)

G1 - vieną kartą juonizuotų vakansijų generacijos sparta (cm^-2 s^-1)

G2 - dvigubai juonizuotų vakansijų generacijos sparta (cm^-2 s^-1)

D01 - vieną kartą juonizuotų vakansijų difuzijos koeficientas (cm^2 s^-1)

D02 - dvigubai juonizuotų vakansijų difuzijos koeficientas (cm^2 s^-1)

$$uu(s,t) := \frac{G1 \cdot \sqrt{\tau}}{4 \cdot D01 \cdot \sqrt{\pi \cdot s^3}} \cdot exp\left(\frac{-x^2}{4 \cdot D01 \cdot s} + \frac{-s+t}{\tau}\right) \cdot erf\left(\sqrt{\frac{-s+t}{\tau}}\right)$$

$$k_{m} := \int_{t_{0}}^{t_{m}} uu(s, t_{m}) ds \qquad \qquad z_{m} := e^{\frac{-t_{m}}{\tau}} \qquad \qquad y := \overrightarrow{(k \cdot z)}$$

$$uu2(s,t) := \frac{G2\sqrt{\tau^2}}{4 \cdot D02 \cdot \sqrt{\pi \cdot s^3}} \cdot exp\left(\frac{-x^2}{4 \cdot D02 \cdot s} + \frac{-s+t}{\tau^2}\right) \cdot erf\left(\sqrt{\frac{-s+t}{\tau^2}}\right)$$

$$k2_{m} := \int_{t_{0}}^{t_{m}} uu2(s, t_{m}) ds \qquad z2_{m} := e^{\frac{-t_{m}}{\tau^{2}}} \qquad y2 := \overrightarrow{(k2 \cdot z2)}$$

b := y + y2 $\mu := 500$ $\sigma 0 := 3.93610^{-4}$ $e_{\lambda} := 1.610^{-19}$ $V_{\lambda} := 0.3 \cdot 0.3 \cdot 0.3$

$$E := \sigma 0 + \mu \cdot \frac{e}{V} \cdot (y + 2 \cdot y2) - savitasis laidumas \qquad \qquad \mu \cdot \frac{e}{V} = 2.963 \times 10^{-15}$$

Eksperimento duomenys

laikas := .			varza :=			
		0			0	2.2
	0	0		0	8384	$YY := \frac{3.5}{1000000000000000000000000000000000000$
	1	1		1	8236	vaiza
	2	2		2	8073	
	3	3		3	7925	
	4	4		4	7832	



Koncentracijos priklausomybe nuo laiko



Savitojo laidumo priklausomybe nuo laiko

2 Priedas

laikas :=				varza := .			
		0				0	
	0	167			0	7127	
	1	168			1	7174	$YY := \frac{3.3}{3.3}$
	2	170			2	7198	varza
YY	71:=	= YY – 3.9361() ⁻⁴				ي:= supsmooth (laikas, YYI)

LAS := $\frac{s}{max(YYI)}$

tt := laikas – 167

maksimali verte sunormuota vienetui

LAS aproksimuotas su supersmooth funkcija tt laikas prasideda isjungus Rentgena

$$\tau 1 := 48(\tau 2 := 8 t := 0, 1.. 15(\sigma 0 := 6.841 \cdot 10^{-5} \sigma 1 := 6.0 \cdot 10^{-5} \sigma 2 := \sigma 0 - \sigma 1 exp(-9.59) = 6.841 \times 10^{-5} exp(-9.721) = 6.001 \times 10^{-5} \sigma(t) := \sigma 1 \cdot exp\left(\frac{-t}{\tau 1}\right) + \sigma 2 \cdot exp\left(\frac{-t}{\tau 2}\right) a proksimuotas savitasis laidumas$$

aproksimuotas savitasis laidumas

$$\begin{array}{c} 1 \\ 0.95 \\ 0.9 \\ 0.85 \\ 0.85 \\ 0.85 \\ 0.85 \\ 0.75 \\ 0.75 \\ 0.75 \\ 0.75 \\ 0.75 \\ 0.75 \\ 0.65 \\ 0.65 \\ 0.6 \\ 0.6 \\ 0.20 \ 40 \ 60 \ 80 \ 100 \ 120 \ 140 \ 160 \\ \mathrm{t} \end{array}$$



