

**ŠIAULIŲ UNIVERSITETO
GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETO
FIZIKOS KATEDRA**

VALDAS BUSILAS

Fizikos magistrantūros II kurso studentas

**TAŠKINIŲ DEFEKTŲ, GENERUOTŲ RENTGENO
SPINDULIUOTE SILICYJE, REAKCIJŲ KINETIKA**

The Reactions Kinetics of Point Defects Generated by X- Rays in Silicon

MAGISTRO DARBAS

Darbo vadovas
Lek. dr. Ž. Norgėla

Šiauliai, 2013

„Tvirtinu, jog darbe pateikta medžiaga nėra plagijuota ir paruošta naudojant literatūros sąraše pateiktus informacinius šaltinius bei savo tyrimų duomenis“

Darbo autorius _____
(vardas, pavardė, parašas)

Anotacija

Magistro darbą sudaro įvadas, 4 skyriai, 12 poskyrių, išvados, 21 literatūros šaltiniai, priedai. Darbo apimtis – 46 puslapiai. Pridedama kompaktinė plokštelė.

Magistro darbe nagrinėjami taškiniai defektai, susiję su deguonimi, panaudojant Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (FT-IR) spektroskopiją. Pirmame skyriuje aprašomi kristalų defektai, jų klasifikacija. Antrajame skyriuje aptariama cheminių reakcijų kinetika. Trečiajame skyriuje aprašytas su deguonimi susijusios defektų reakcijos. Ketvirtame skyriuje pateikiama eksperimento metodika ir rezultatai. Darbo metu buvo įvertinti silicio monokristale taškinių defektų absorbcijos koeficientai prieš švitinimą ir po jo, Rentgeno spinduliais. Gautus absorbcijos koeficientus taikėme vykstančioms defektų reakcijoms. Prieduose pateikiami skaičiavimai, kuriuos atlikome pasinaudoję MathCad programą.

Annotation

The Master's thesis consists of an introduction, 4 chapters, 12 subchapters, conclusions, 21 references of literature and the annexes. The volume of the work is 40 pages without the annexes.

There is attached a compact disc. The point defects related with oxygen impurities are being analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The first chapter is up for the defects in crystals, their classification. In the second chapter there are discussed the chemical reaction kinetics. The third chapter is analyzing with oxygen-related defects in reactions. The fourth chapter presents experimental methodology and results. Work was to evaluate the silicon single crystal point defect absorption coefficients before and after irradiation, X-rays. The findings absorption coefficients we used the ongoing defect reactions. Annexes to the calculations we made using the MathCad program.

Turinys

Įvadas.....	5
1. Kristalų defektai.....	6
1.1 Radiacijos poveikis taškiniams defektams.....	9
1.2. Defektų tyrimo metodai.....	10
2. Cheminių reakcijų kinetika.....	11
2.1. Paprasčiausios cheminės reakcijos kinetika.....	12
2.2. Paprasčiausios grįžtamosios cheminės reakcijos kinetika.....	13
2.3. Šakotosios cheminės reakcijos kinetika.....	15
2.4. Grandininės cheminės reakcijos kinetika.....	17
2.5. Odesolve sprendimo blokas Mathcad sistemoje.....	18
3. Su deguonimi susijusios defektų reakcijos.....	24
3.1. VO kompleksų reakcijos.....	27
3.2. Pirminių defektų generacija.....	28
3.3. Radiacijos sukeltų defektų kinetika.....	29
4. Eksperimento metodika ir rezultatai.....	31
4. 1 Kiekybinė analizė.....	31
4.2. Rezultatų pateikimas.....	35
Išvados.....	44
Literatūros sąrašas.....	45

Įvadas

Šiuo laikotarpiu yra naudojami įvairūs elektroniniai prietaisai: televizoriai, kompiuteriai, mobilieji telefonai ir t.t. Kasdien visi šie įrengimai tobulėja dėl to, kad yra sparčiai vystoma puslaidininkų technologijų sritis. Viena iš puslaidininkio gamybos medžiagų yra silicis. Jis gaminamas elektrinėse krosnyse, redukuojant smėlį ar kvarcą. Nuo silicio pagaminimo būdo labai priklauso puslaidininkio kokybė. Radiaciniai defektai silicyje yra sukuriami mėginį švitinant elektronais, neutronais bei gama spinduliuote. 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. Radiaciniam defektams silicio (Si) monokristaluose tirti naudojama įvairių rūšių spinduliuotė: 10 keV - 2 MeV energijos elektronai, jonai, neutronai, protonai, γ spinduliai. Atsiradus defektui arba kompleksui sutrinka kristalo struktūros periodiškumas, tai gali smarkiai paveikti kristalo fizines savybes.

Šiame darbe bus aptarti radiacinių defektų generavimo mechanizmai, defektų kompleksų formavimasis. Taip pat bus pateikti eksperimentiškai išnagrinėtų su deguonimi susijusių taškinių defektų absorbcijų koeficientų pokyčiai, jų reakcijų kinetika.

Tyrimo objektas: Radiaciniai defektai silicio monokristale.

Tyrimo tikslas: Pasinaudojus infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodu gautais bandinių pralaidumo spektrais įvertinti taškinių defektų koncentracijos pokyčius, bei aprašyti galimų defektų reakcijų kinetiką.

Darbo uždaviniai:

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

Darbo metodai: Mokslinės literatūros analizė, radiacinių defektų tyrimų metodų panaudojimas, atliekant eksperimentą švitinant Si monokristale.

1. Kristalų defektai

Realiuosiuose kristaluose būna defektų. Kristalų defektai – tai monokristalų periodinės sandaros pažeidimai. Defektai - bet kokie nukrypimai nuo idealios struktūros, kristaluose gali būti sukurti įvairiais būdais: šildant – šaldant, deformuojant ar švitinant tam tikromis dalelėmis (Mekys, 2008). Defektai skirstomi į dinaminčius ir statinius. Dinaminiai defektai pasireiškia dėl kristalinės gardelės mazgų šiluminių virpesių apie pusiausvyros padėtis. Įrodoma, kad kristalo gardelės virpesių energiją W_k galima išreikšti normaliuųjų (nepriklausomųjų) virpesių energijų suma:

$$W_k = \sum_i \hbar w_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

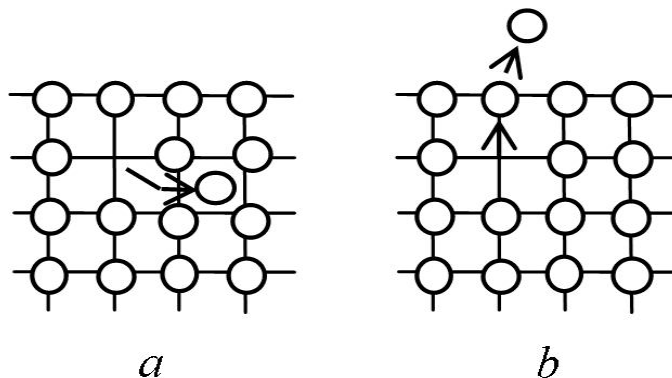
čia w_i – normaliuųjų i -ojo tipo virpesių dažnis, n_i – sveikasis skaičius.

Iš formulės aišku, kad tam tikro tipo virpesių energija gali keistis tik kvantais $\hbar w_i$, kurie vadinami fononais. Fononą galima laikyti kvazidalele (lot. quasi – beveik, tartum), kurios energija $\hbar w_i$, o impulsas $-p = \hbar k_i$; čia $-h = h / 2\pi$, \hbar – Planko (Planck) konstanta, $k_i = w_i / v$ – bangos skaičius, v – virpesių sklidimo greitis. Remiantis fonono sąvoka, daugeliu atvejų kristalą galima nagrinėti kaip kvazidalelių – fononų – sistemą. Fononų sistemos energija lygi kietojo kūno virpesių energijai.

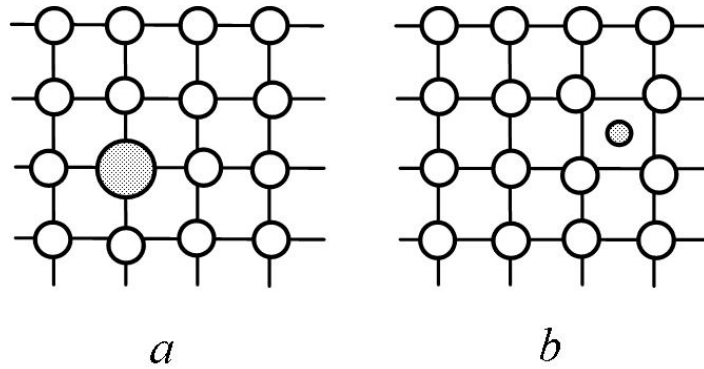
Statiniai kristalų defektai gali atsirasti auginant kristalą. Jie skirstomi į:

- nulinius,
- vienmačius,
- dvimačius ir trimačius.

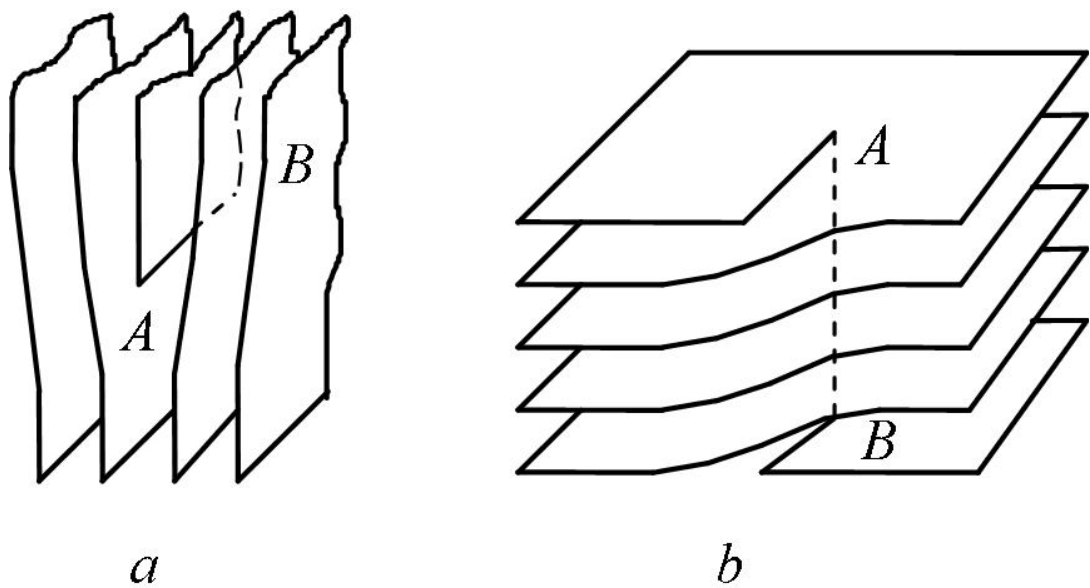
Nuliniai, arba taškiniai kristalo defektai gali atsirasti aukštoje temperatūroje. Atomų šiluminių virpesių energija kristale pasiskirsto netolygiai. Kai kurie atomai gali įgyti tiek energijos, kad jos pakanka suardyti ryšiams su gretimais atomais. Tokie atomai kristale išlekia iš gardelės mazgo. Kristale atsiranda tuščias mazgas (vakansija) ir tarp mazgų dislokuotas atomas (1 pav., a). Tokio tipo defektai vadinami Frenkelio defektais.



1.1 pav. Frenkelio (a) ir Šotkio (b) defektai dvimatėje gardelėje



1.2 pav. Priemaišų atomų sukelti defektai



1.3 pav. Atominių plokštumų defektai kraštinės (a) ir sraigtinės (b) dislokacijų atvejais

Vakansija gali atsirasti, išgaravus atomui aukštoje temperatūroje iš kristalo paviršinio sluoksnio. Todėl ji gali skverbtis į kristalą (1.1 pav., b). Tokio tipo defektai vadinami Šotkio (Schottky) defektais. Vakansijos turi savo žymėjimo simbolį V . Jos gali turėti krūvį – katijoninės (V^+), anijoninės (V^-). Kristale esant vakansijoms, kristalinė gardelė deformuojasi. Vakansijų atsiradimo priežastis yra paprasta: atomų šiluminės energijos yra ne vienodos, todėl kai kurie atomai gali įgyti pakankamai energijos ir iš mazgo pereiti į tarpmazgį.

Taškinių defektų priežastis dar gali būti kito tipo – priemaišų – atomai arba jonai gardelės mazguose arba tarpmazgiuose (1.2 pav., a, b). Vienmačiai, arba linijiniai, defektai dar vadinami dislokacijomis. Dislokacijos apima kelių šimtų ar tūkstančių gardelės periodų sritis. Kristalo viduje nutrūkus vienai kristalo atominei plokštumai, susidaro kraštinė dislokacija (1.3 pav., a), kurios ašis yra atominės pusplokštumės kraštas AB . Dėl vienos kristalo dalies šlyties kitos kristalo dalies atžvilgiu atsiranda sraigtinė dislokacija. Sraigtinės

dislokacijos atveju atominės plokštumos susijungia, sudarydamos sraigtinį paviršių (1.3 pav., b). Aplink sraigtinės dislokacijos ašį AB plokštuma kyla arba leidžiasi sraigto žingsniu, lygiu atstumui tarp atominių plokštumų. Dvimačiai, arba paviršiniai, defektai atsiranda dėl kristalo periodinės struktūros nutrūkimo kristalo paviršiuje. Kita paviršinių defektų priežastis – kristalo paviršinio sluoksnio užteršimas, veikiant deguoniui, vandens garams ir kitiems aplinkos veiksniams. Dar gali susidaryti ir vidiniai paviršiniai defektai polikristalus sudarančių monokristalinių grudelių paviršiuose. Kiaurymės ir kanalai kristalo viduje laikomi trimačiais, arba tūriniais, defektais. Jie susidaro trūkstant atomų arba esant kristale dujų ar priemaišų intarpams.

Defektų būna **laikinieji** ir **pastovūs**. Pirmieji atsiranda, kuomet kristalas paveikiamas mechaniškai, šiluminiais ar elektromagnetiniais spinduliais. Pastovūs defektai yra skirstomi į kelias grupes:

- Taškiniai (energetiniai, elektroniniai, atominiai).
- Vienmačiai (linijiniai – ribinės ir sraigtinės dislokacijos). Tai linijiniai defektai, kurie nusidriekia per visą kristalo sluoksnį (O'mara, Herring, Hunt, 1990).
- Taškiniai defektai savo ruožtu gali būti **energetiniai, elektroniniai ir atominiai**.

Taškiniai energetiniai defektai dažniau susidaro esant aukštomis temperatūroms. Kristalinės gardelės atomai svyruoja apie pusiausvyros padėtį ir nukrypsta tai į vieną, tai į kitą pusę. Taip yra pažeidžiama transliacinė simetrija. Dar gali būti stebima kita taškinių defektų rūšis, jeigu Rentgeno, γ spinduliais ar α dalelėmis yra sužadunami kai kurie kristalinės gardelės atomai.

Taškiniai elektroniniai defektai susidaro tada, kai atskiri gardelės atomai yra pakeičiami kitokio valentingumo atomais. Jie dar vadinami donorinėmis ar akceptorinėmis priemaišomis. Jie keičia laisvųjų krūvininkų koncentraciją.

Taškiniai atominiai defektai susidaro, kai nekeičiant elektronų koncentracijos, pažeidžiama erdvinės gardelės struktūra. Tokio tipo defektai gali būti kelių rūšių: pakeitimo/įterpimo ar vakansijos. Pirmuoju atveju mazge esantis atomas yra pakeičiamas kitu tokio paties valentingumo atomu. Toks defektas yra ryškus, jeigu naujasis atomas labai skiriasi savo matmenimis nuo senojo atomo. Tokiu atveju yra deformuojama pati gardelė, o tarpatominės plokštumos išsigaubia/įsigaubia. Įterpimo atveju tarpmazgyje atsiranda to paties kristalo ar svetimas atomas.

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

Smūginis mechanizmas (tiesioginis greitos dalelės ir kristalo gardelės atomo susidūrimas). Būdingas tik tokioms dalelėms, kurios gali turėti didelį judesio kiekį.

Smūginis mechanizmas būdingas tik toms detalėms, kurios turi didelį judesio kiekį, t.y. elektronams, jonams, neutronams (Горелик, 2002).

Elektroninės kristalo sistemos sužadinimas. Elektromagnetinės spinduliuotės kvantai perduoda dalį savo energijos kristalinės gardelės atomo elektronams branduolinio fotoefekto momentu ir taip sukelia radiacinių defektų atsiradimą (Watkins, 2000).

Radiaciniai defektai kristaluose yra labai skirtingi. Jie skirstomi į du tipus: pirminiai (susiformuoja iš karto, vos tik ryšiai nutraukiami). Jais gali būti tarpmazginiai atomai, vakansijos. Antriniai – susiformuoja per tam tikrą laiką, kol taškiniai defektai migruoja ir susijungia tarpusavyje su priemaišomis ar pan. (Khirunenکو, 2001).

1.1 Radiacijos poveikis taškiniams defektams

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

Kuriant defektus minkštaisiais Rentgeno spinduliais, labai svarbi yra kristalo paviršiaus įtaka, nes šitų spindulių skverbtis nėra didelė. Kaip žinoma, didelės energijos dalelės silicyje kuria defektus, susidurdamos su gardelės atomais. Slenkstinė elektrono energija, kuri išmuša atomą į tarpmazgį yra ~ 250 keV. Tačiau įmanoma, kad ir mažesnės energijos elektronai pakeistų krūvininkų pernašos Si savybės (Mekys, 2008).

Atomų išmušimas priklauso nuo kelių faktorių:

- sąveikaujančių dalelių energijos,
- kristalo orientacijos,
- švitinimo krypties.

Tūrinis spinduliavimas neturėtų kurti defektų, nes tokių energijų kvantai pirmiausia kuria foto- ir Komptono elektronus, kurių energija yra žymiai mažesnė nei energija, reikalinga išmušti atomą iš gardelės mazgo.

Su kiekvienu atsiradusiu defektu silicio (Si) kristalas sąveikauja skirtingai, o augant temperatūrai – peršokama prie defektų, kuriančių stabilesnius ryšius. Ilgą laiką tarpą buvo

galvojama, kad migracijos aktyvacijos energijos vertės yra daug didesnės, tačiau vėliau buvo suprasta, kad patys defektai dažnai gali būti pagauti kitų defektinių centrų (Watkins, 2000). Defektų migracija gali būti paspartinama vykstant gardelės relaksacijai dėl nespindulinės daugiafononinės sužadintų krūvininkų rekombincijos. Tokiu atveju sužadinimas yra kuriamas šildant puslaidininkį, kai draustinėje juostoje esantis gilus lygmuo pakyla iki laidumo juostos ir pasigauna elektroną.

1.2. Defektų tyrimo metodai

Medžiagų sandarai bei jų cheminiams pokyčiams nustatyti, naudojami spektrinės analizės metodai. Šios analizės metodų pranašumas yra tas, kad tiriamoji medžiaga nesuardoma, o tyrimo metodikos lengvai modifikuojamos ir automatizuojamos. Be to, spektrine analize galima nustatyti nedidelius medžiagų kiekius, netgi pakankamai sudėtingose sistemose. Spektroskopija - tyrimo sritis, nagrinėjanti elektromagnetinės spinduliuotės ir medžiagos sąveiką. Šios sąveikos rezultatas gali būti spinduliuotės energijos tam tikros dalies sugėrimas (absorbcija) arba elektromagnetinis spinduliavimas (emisija) (Mickevičius, 1998). Spektroskopiją galima skirstyti pagal tris kriterijus:

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

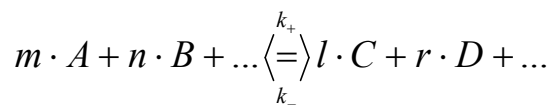
2. Pagal medžiagos molekulių kitimą po sąveikos arba sąveikos metu, spektroskopiją galima skirstyti į elektroninę, osciliacinę (vibracinę), rotacinę, elektronų paramagnetinio rezonanso (EPR), branduolių magnetinio rezonanso (BMR).

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

Spektroskopinio tyrimo rezultatas dažniausiai pateikiamas spektro pavidalu.

2. Cheminių reakcijų kinetika

Cheminių virsmų kinetiką aiškina veikiančiųjų masių dėsnis. Jis sako, kad cheminės reakcijos greitis v , esant izoterminėms ($T = \text{const.}$) ir izobarinėms ($P = \text{const.}$) sąlygoms, priklauso nuo reakcijoje dalyvaujančių medžiagų koncentracijų. Apibendrinta cheminė stochiometrinė reakcija yra:



todėl jos reakcijos greitis:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_+ \cdot [A]^m \cdot [B]^n \cdot \dots - k_- \cdot [C]^l \cdot [D]^r \cdot \dots,$$

čia: A, B, C, D – medžiagos, dalyvaujančios reakcijose, o laužtiniuose skliaustuose pažymėtos jų koncentracijos, m, n, l, r – molekulių kiekiai, laikantis medžiagų tvermės dėsnio, k_+ – tiesioginės, o k_- – grįžtamosios reakcijų greičių pastoviosios. Matematikos požiūriu – tai netiesinė diferencialinė lygtis, bendruoju atveju neišsprendžiama. Dažniausiai veikiančiųjų masių dėsnis taikomas vertinant pusiausvirąsias reakcijų būsenas, t. y. reakcijai nusistojus (jai esant stacionariosios būsenos), kai reakcijos greitis nulinis. Stacionariosios būsenos medžiagų koncentracijos būna pastovieji dydžiai A_{st} , B_{st} , C_{st} , D_{st} .

Vienas iš pagrindinių pusiausvrosios reakcijos būseną apibūdinantis dydis yra pusiausvyros pastovioji (konstanta) K, kuri yra lygi:

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[C_{St}]^l \cdot [D_{St}]^r \cdot \dots}{[A_{St}]^m \cdot [B_{St}]^n \cdot \dots}$$

Tarp reakcijos pusiausvyros konstantos K ir laisvosios entalpijos ar laisvosios Gibso energijos ΔG egzistuoja priklausomybė:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K/\alpha) = -R \cdot T \cdot \ln(K) + R \cdot T \cdot \ln(\alpha), \text{ nes}$$

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P,T} = \mu_A^0 + RT \cdot \ln a_A$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{P,T} = \mu_B^0 + RT \cdot \ln a_B$$

.....

$$\mu_C = \left(\frac{\partial G}{\partial n_C} \right)_{P,T} = \mu_C^0 + RT \cdot \ln a_C$$

$$\mu_D = \left(\frac{\partial G}{\partial n_D} \right)_{P,T} = \mu_D^0 + RT \cdot \ln a_D$$

.....

tada:

$$\Delta G = \mu_C + \mu_D + \dots - \mu_A - \mu_B - \dots = RT \cdot \ln \frac{[C_{St}]^l \cdot [C_{St}]^r \cdot \dots}{[C_{St}]^m \cdot [C_{St}]^n \cdot \dots} +$$

$$+ (\mu_C + \mu_D + \dots - \mu_A - \mu_B - \dots)$$

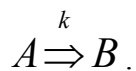
$$\Delta G = RT \cdot \ln \frac{k_+}{k_-} + const = RT \cdot \ln K + const$$

o esant pusiausvyrai, kai $\Delta G = 0$, $const. = -RT \cdot \ln K$.

Pateikti teiginiai tinka izoliuotosioms sistemoms. Atvirosiose sistemose, kai į reakcijos aplinką pradinės medžiagos nuolat įteka, o produktai išteka, procesų kinetika būna sudėtingesnė. Nagrinėjant fizines sistemas svarbi dinaminė pusiausvyra, t. y. toks vyksmas, kai nenutrūkstant reakcijoje dalyvaujančių medžiagų srautams, nusistoją jų stacionariosios būsenos (Kirvelis, 2007).

2.1. Paprasčiausios cheminės reakcijos kinetika

Paprastiausios cheminės reakcijos schema yra:



Esant $T = const.$ ir $P = const.$, bei pradiniu laiko $t = 0$ momentu $[A(t)]_0 = A_0$ ir $[B(t)]_0 = B_0$, pritaikius veikiančiųjų masių dėsnį sudaromas matematinis kinetikos modelis.

Šiuo atveju jis pats paprasčiausias, nes užtenka vienos diferencialinės lygties:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A],$$

arba

$$\frac{d[B]}{dt} = +k \cdot [A],$$

kuriai spręsti reikalinga papildoma lygtis, gaunama iš medžiagų tvermės dėsnio:

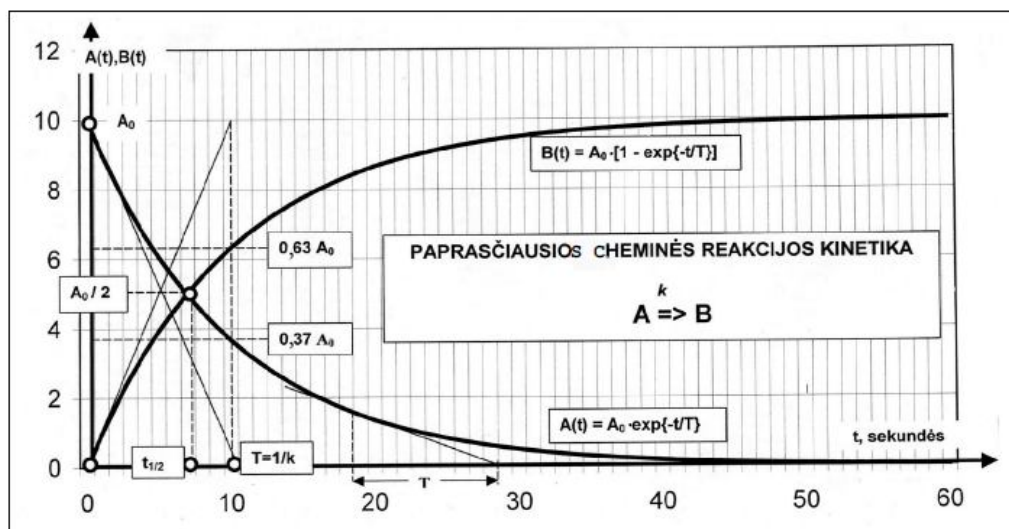
$$[A(t)] + [B(t)] = A_0.$$

Išsprendus pirmąją diferencialinę lygtį gaunamas A(t) medžiagos koncentracijos kitimo per laiką pobūdis, o iš medžiagų tvermės lygties – B(t):

$$[A(t)] = A_0 \cdot e^{-kt},$$

ir

$$[B(t)] = A_0 \cdot (1 - e^{-kt}).$$



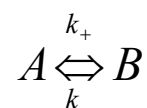
2.1 pav. Paprasčiausios cheminės reakcijos kinetikos grafinis vaizdas

Ekspontinės sprendinio lygtys, rodančios medžiagų koncentracijų kaitą, grafiškai pavaizduotos 2.1 pav. Pagrindinis šio modelio kinetika apibūdinantis dydis yra greičio konstanta k , kurios dimensija – atvirkštinė sekundė [S^{-1}]. Fizikoje ir kibernetikoje, vertinant ekspontinio vyksmo kinetiką, vartojama atvirkštinė greičio konstanta – laiko pastovioji τ , kuri matuojama sekundėmis:

$$\tau = \frac{1}{k} [S].$$

2.2. Paprasčiausios grįžtamosios cheminės reakcijos kinetika

Paprasčiausia grįžtamoji cheminė reakcija vaizduojama schema:



Jos diferencialinis matematinis modelis, esant toms pačioms kaip ir negrįžtamosios reakcijos sąlygoms, bus:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_+ \cdot [A] + k_- \cdot [B],$$

arba

$$\frac{d[B]}{dt} = +k_+ \cdot [A] - k_- \cdot [B],$$

ir

$$[A(t)] + [B(t)] = A_0.$$

Išsprendus gaunamos medžiagų A(t) ir B(t) koncentracijų kitimo algebros lygtys, kurių grafinis vaizdas parodytas 2.2 pav.:

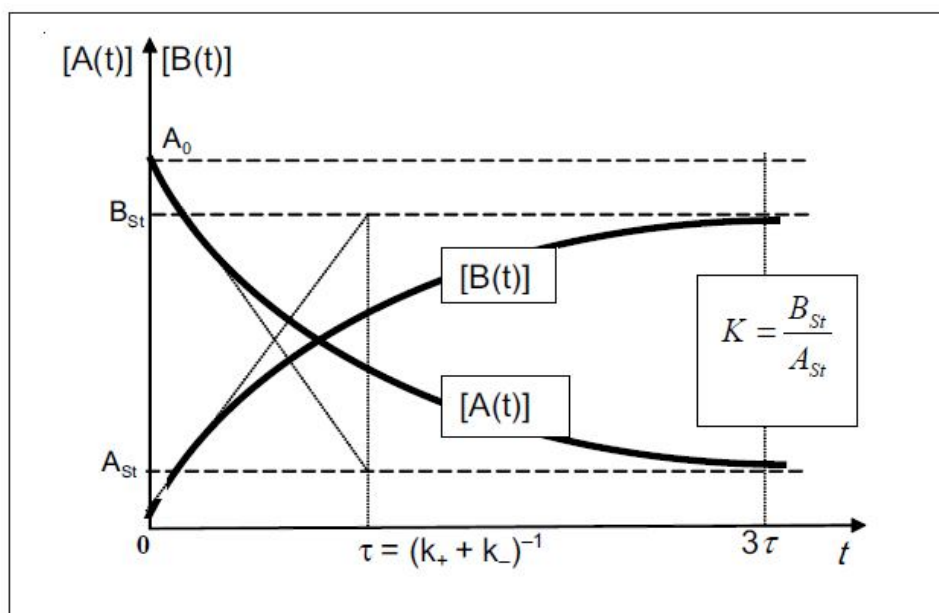
$$[A(t)] = A_0 \cdot \frac{k_-}{k_+ + k_-} + A_0 \cdot \frac{k_+}{k_+ + k_-} \cdot e^{-(k_+ + k_-)t}$$

$$[B(t)] = A_0 \cdot \frac{k_+}{k_+ + k_-} \cdot [1 - e^{-(k_+ + k_-)t}]$$

Šį kinetinį vyksmą apibūdina dvi svarbios konstantos: laiko pastovioji τ ir pusiausvyros konstanta K (Kirvelis, 2007).

Vyksmo greitį apibūdinanti laiko pastovioji τ , kuri šiuo atveju yra:

$$\tau = \frac{1}{k_+ + k_-}.$$

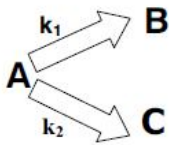


2.2 pav. Grįžtamosios cheminės reakcijos kinetikos grafikai

$$K = \frac{[B_s]}{[A_s]} = \frac{k_+}{k_-}.$$

2.3. Šakotosios cheminės reakcijos kinetika

Biologinių vyksmų metu iš vienos ir tos pačios medžiagos gaminama daugybė įvairiausių medžiagų. Paprasčiausios šakotosios cheminės reakcijos schema,



kuria remiantis ir taikant veikiančiųjų masių dėsnį sudaromas diferencialinis modelis. Jį sudaro trys lygtys, atspindinčios reakcijoje dalyvaujančių medžiagų koncentracijų kaitą. Matematinis modelis taikomas izoterminėms ir izobarinėms sąlygoms. Taip pat laikantis pradinių sąlygų, kaip ir ankstesniais atvejais $[A(0) = A_0]$, $[B(0) = 0]$, papildžius $[C(0) = 0]$, bus:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot [A],$$

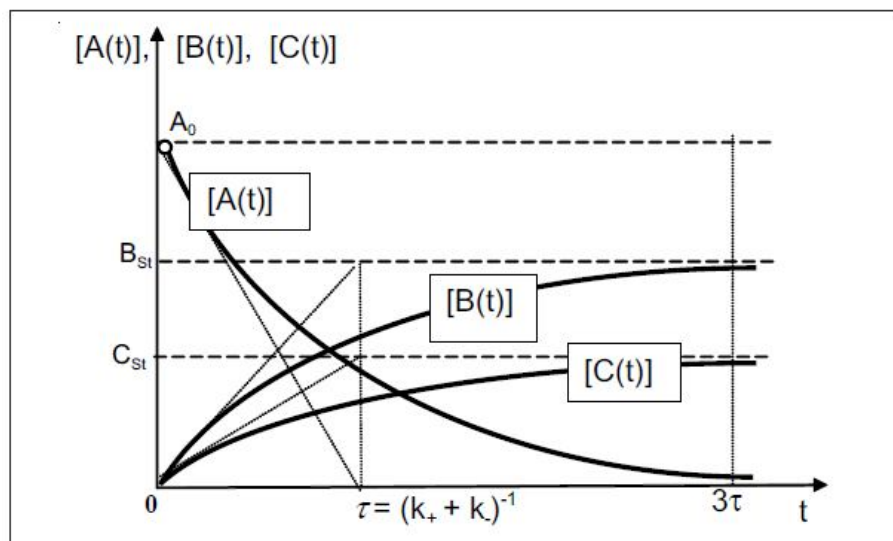
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A],$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [A],$$

$$[A(t)] + [B(t)] + [C(t)] = A_0.$$

Išsprendus gaunama medžiagų koncentracijų kitimo pobūdžių algebrinės lygtys:

$$[A(t)] = A_0 \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}$$



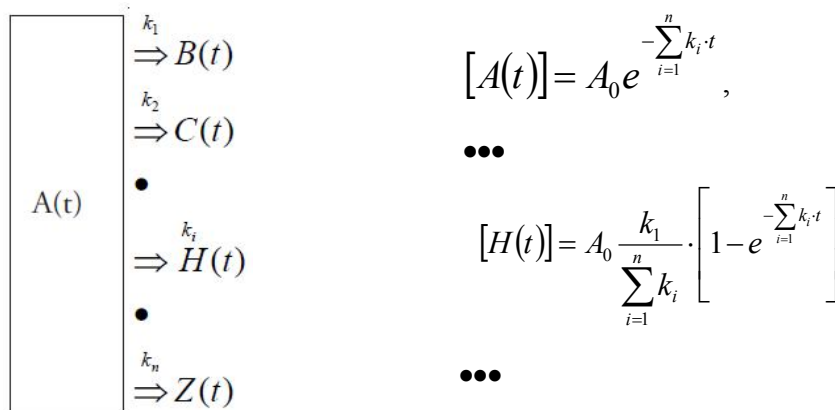
2.3 pav. Šakotosios cheminės reakcijos kinetikos grafinis vaizdas

$$[B(t)] = A_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$[C(t)] = A_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

Cheminių reakcijų vyksmų pobūdis parodytas 2.3 pav. Visų medžiagų eksponentinių kitimų kinetinė konstanta vienoda: $\tau = 1/(k_1 + k_2)$, t. y. laiko pastoviąją nulemia abiejų greičio konstantų suma.

Nesunkiai galima aprašyti analogiškos, į daug šakų išsišakojančios cheminės reakcijos vyksmą, t. y. iš vienos rūšies medžiagos A gaminant daug įvairių medžiagų. Paprasčiausios išsišakojančios cheminės reakcijos medžiagų koncentracijų kitimo pobūdis, pasinaudojus cheminės reakcijos matematine analogija, būtų išreikštas gana nesudėtingomis matematinėmis lygtimis:



čia
$$\tau = \frac{1}{\sum_{i=1}^n k_i}$$

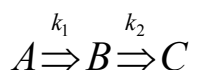
Reakcijų greitį lemia visų greičio konstantų suma. Daugiausia įtakos turi greičiausia reakcija, kurios greičio konstanta didžiausia k_{\max} .

EkspONENTINIS kinetinis vyksmo pobūdis atitinka 2.3 pav. pavaizduotą. Jis skirsis tik tuo, kad visų medžiagų koncentracijų kitimo suma turi atitikti medžiagų tvermės dėsnio sąlygą:

$$[A(t)] + [B(t)] + [C(t)] + \dots + [H(t)] + \dots + [Z(t)] = A_0 \quad (\text{Kirvelis, 2007}).$$

2.4. Grandininės cheminės reakcijos kinetika

Paprasčiausia cheminių reakcijų grandinė yra:



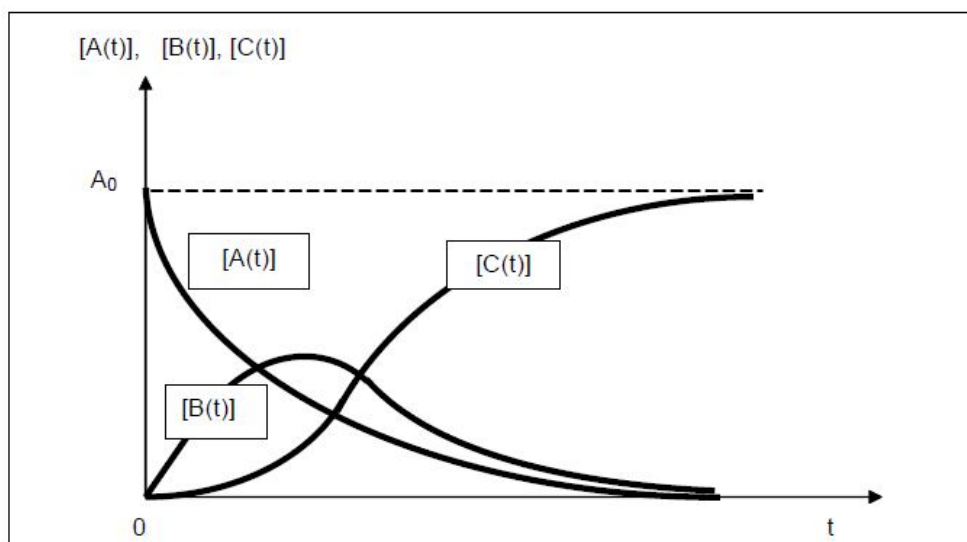
Matematinis diferencialinis jos modelis, sudarytas taip pat kaip ir anksčiau nagrinėtų reakcijų atvejais, bus sudarytas iš trijų lygčių. Pirmoji lygtis – tai pačios paprasčiausios cheminės reakcijos kinetika, nepriklausanti nuo kitų reakcijų. Dar viena lygtis gaunama iš medžiagų tvermės dėsnio. Būdingiausia grandininėms reakcijoms kinetika yra gaunama iš antrosios lygties sprendimo, į ją įstačius pirmosios medžiagos kinetikos sprendinį:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A], \\ \frac{d[B]}{dt} = -k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B], \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [B], \\ [A(t)] + [B(t)] + [C(t)] = A_0. \end{cases}$$

Diferencialines lygtis išsprendus gaunama:

$$[A(t)] = A_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

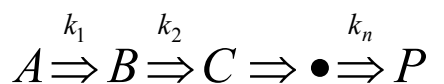
$$[B(t)] = A_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$



2.4 pav. Grandininės cheminės reakcijos kinetikos grafinis vaizdas

$$[C(t)] = A_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 t} \right].$$

Grandininės cheminės reakcijos kinetikos grafinis vaizdas pateiktas 2.4 pav. Ilgosios grandinės schema būtų:



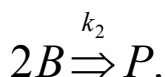
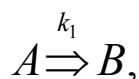
Jos kinetikai būdinga bėgančioji banga, pradinei medžiagai A eksponentiškai mažėjant, ji nuosekliai virs iš pradžių B, vėliau C, dar vėliau D, ... ir pan., ir paskiausiai galiniu produktu P. Nesunku suprasti, kad visos grandinės cheminių virsmų greičį, t. y. $[P(t)]$ susidarymą, lems grandinėje esanti mažiausia greičio konstanta k_{\min} arba τ_{\max} (Kirvelis, 2007).

2.5. Odesolve sprendimo blokas Mathcad sistemoje

Įrankių Mathcad komplektas, skaitmeninio sprendimo būdu apskaičiuoja paprastąsias diferencialines lygtis (PDL). Odesolve funkcija pirmą kartą pasirodė Mathcad 2000 Pro. Šioje funkcijoje naudojamas Rungės-Kuto metodas.

Sprendžiant uždavinius, pradedama įrašius raktinį žodį ODE, taip pat pradinės sąlygos turėtų būti dedamos į Solve bloką. Sprendimas yra atliekamas built-in funkcijos pagalba. Odesolve naudojama šia forma:

Odesolve(x, b, [steps]), kur x - nežinomasis, b - viršutinė integravimo riba. Paskutinis parametras, parodo integravimo etapų žingsnių skaičių. Jei šis parametras nenorodomas, skaičius yra nustatomas automatiškai. Pavyzdžiui, galime sumodeliuoti dvi reakcijas, viena iš kurių yra antros eilės:



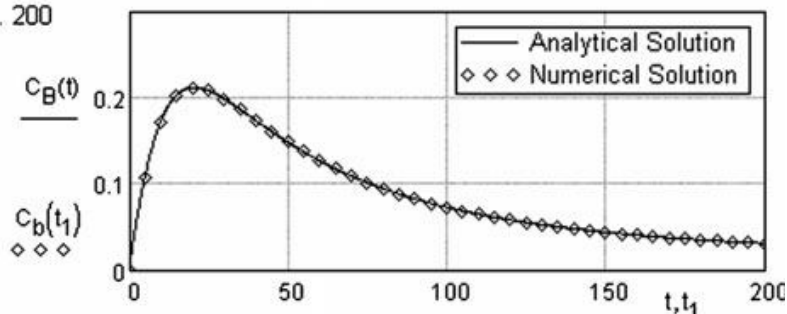
Analizis uždavinio sprendinys yra žinomas, todėl galime palyginti skaitmeninius ir analitiškai gautus rezultatus. Naudojant Odesolve sprendžiami darbo rezultatai (Korobov, Ochkov, 2011).

$$k_2 := 0.1 \quad k_1 := 0.05 \quad A_0 := 0.5$$

$$C_B(t) := \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{11(2\sqrt{2}) \cdot K1\left(2\sqrt{2} \cdot e^{\frac{-t}{40}}\right) - 11\left(2\sqrt{2} \cdot e^{\frac{-t}{40}}\right) \cdot K1(2\sqrt{2})}{11(2\sqrt{2}) \cdot K0\left(2\sqrt{2} \cdot e^{\frac{-t}{40}}\right) + 10\left(2\sqrt{2} \cdot e^{\frac{-t}{40}}\right) \cdot K1(2\sqrt{2})} \cdot e^{\frac{-t}{40}}$$

$$\text{Given } \frac{d}{dt} C_b(t) = k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} - 2 \cdot k_2 \cdot C_b(t)^2 \quad C_b(0) = 0 \quad C_b := \text{Odesolve}(t, 200)$$

$$t_1 := 0, 5 \dots 200$$

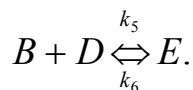
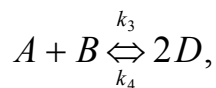
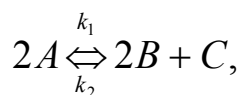


2.5 pav. Kinetinės kreivės skaičiavimas tarpinei grandžiai

A- pradinė koncentracija, k_2 , k_1 - greičio konstantos. Kinetinė kreivė apskaičiuojama skaitmeniniu būdu kuri grafike vaizduojama taškine linija, o analitinis būdas pavaizduotas ištisine linija. (2.5 pav.)

Šio pavyzdžio rezultatai leidžia manyti, kad Odesolve funkcija yra pakankama priemonė spręsti tiesioginį kinetinį uždavinį. Skaitmeninio sprendimo paprastoji diferencialinė lygtis (PDL) nustatyta naudojant sprendinį. Sprendžiant procesą (PDL) rinkinys nesiskiria nuo vieno PDL: visos rinkinio lygties taip pat pradinės būklės pateiktų sprendinių.

Žemiau pateikiamas kitas reakcijų pavyzdys.



k_1 , k_3 , k_5 - reakcijos pradiniai greičiai, kada pradeda vykti reakcija.

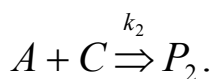
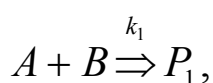
k_2 , k_4 , k_6 - reakcijos grįžtamieji greičiai, kai reakcija grįžta į pradinę padėtį.

Procese yra šeši elementarūs žingsniai su penkiais junginiais ir daugumos reakcijų eilė didesnė nei pirma. Ieškoti analizės sprendimų tiesioginės problemos yra neįmanoma. Tačiau, turint skaitmeninius įrankius nebūtinai analitinis metodas. Šio pavyzdžio sprendimą matome 2.6 pav. Odesolve funkcijos naudojimas yra gana paprastas.

Sprendimo metu, naudojant Odesolve priemone, vartotojas gali pasirinkti lygties sprendimo algoritmą. Jei žymeklis yra virš Odesolve raktažodžio, dešiniuoju pelės mygtuku reikia spustelėti, bus aktyvuotas atitinkamas kontekstinis meniu (2.7 pav.). Mathcad 2001-13 vartotojas gali pasirinkti tarp fiksuoto arba pritaikomo etapo, taip pat specialiu metodu standžią sistemų integraciją. Nauja galimybė Adams / BDF, buvo įtraukta į Mathcad 14-15.

Akivaizdus privalumas duotos programos Odesolve sprendimas yra tai, kad diferencialinės lygtys ir PDL rinkiniai rašomi įprastu būdu. Štai, kodėl Mathcad priemone sukurti kinetiniai uždaviniai yra gana aiškūs. Kita Odesolve sprendimo funkcija galima naudotis ne tik diferencialine lygtimi, bet ir įprasta algebra (Korobov, Ochkov, 2011).

Pavyzdžiui, lygiagrečios reakcijos su šiuo mechanizmu:



$$k_1 := 0.5 \quad k_2 := 0.6 \quad k_3 := 1.8 \quad k_4 := 0.6 \quad k_5 := 2.9 \quad k_6 := 0.8 \quad t_{\text{end}} := 5$$

Given

$$\frac{d}{dt}A(t) = -2 \cdot k_1 \cdot A(t)^2 + 2 \cdot k_2 \cdot B(t)^2 \cdot C(t) - k_3 \cdot A(t) \cdot B(t) + k_4 \cdot D(t)^2$$

$$\frac{d}{dt}B(t) = 2 \cdot k_1 \cdot A(t)^2 - 2 \cdot k_2 \cdot B(t)^2 \cdot C(t) - k_3 \cdot A(t) \cdot B(t) + k_4 \cdot D(t)^2 - k_5 \cdot B(t) \cdot D(t) + k_6 \cdot E(t)$$

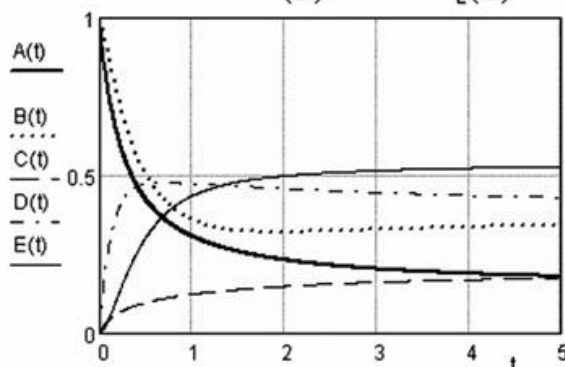
$$\frac{d}{dt}E(t) = k_5 \cdot B(t) \cdot D(t) - k_6 \cdot E(t) \quad \frac{d}{dt}D(t) = 2 \cdot k_3 \cdot A(t) \cdot B(t) - 2 \cdot k_4 \cdot D(t)^2 - k_5 \cdot B(t) \cdot D(t) + k_6 \cdot E(t)$$

$$\frac{d}{dt}C(t) = k_1 \cdot A(t)^2 - k_2 \cdot B(t)^2 \cdot C(t)$$

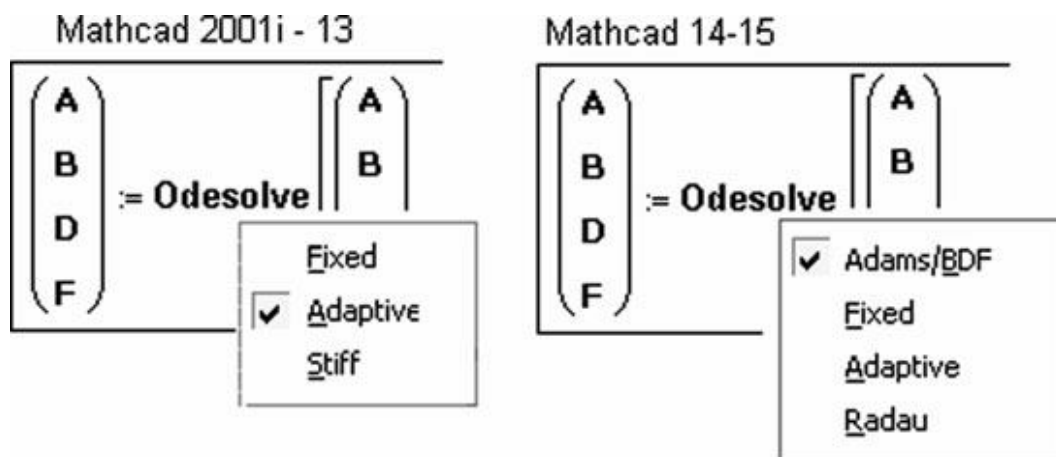
$$A(0) = 1 \quad B(0) = 1 \quad C(0) = 0$$

$$D(0) = 0 \quad E(0) = 0$$

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \end{pmatrix}, t, t_{\text{end}}, 1000 \right]$$



2.6 pav. Apskaičiavimas kinetinių kreivių visų komponentų kelių pakopų reakciją naudojant Odesolve funkciją



2.7 pav. Pasirinkimas Odesolve algoritmą įvairiose Mathcad versijos

Čia reagentas A dalyvauja dviejuose lygiagrečiai vykstančiose reakcijose su reagentais B ir C. Kiekvienas žingsnis turi antrą užsakymą. Norėdami rasti kinetinės kreivės reakcijos junginius pakanka naudoti matematinį modelį, kurį sudaro dvi diferencialinės ir trys algebrinės lygtys (Korobov, Ochkov, 2011):

$$\frac{dC_B(t)}{dt} = -k_1 C_A(t) C_B(t),$$

$$\frac{dC_C(t)}{dt} = -k_2 C_A(t) C_C(t),$$

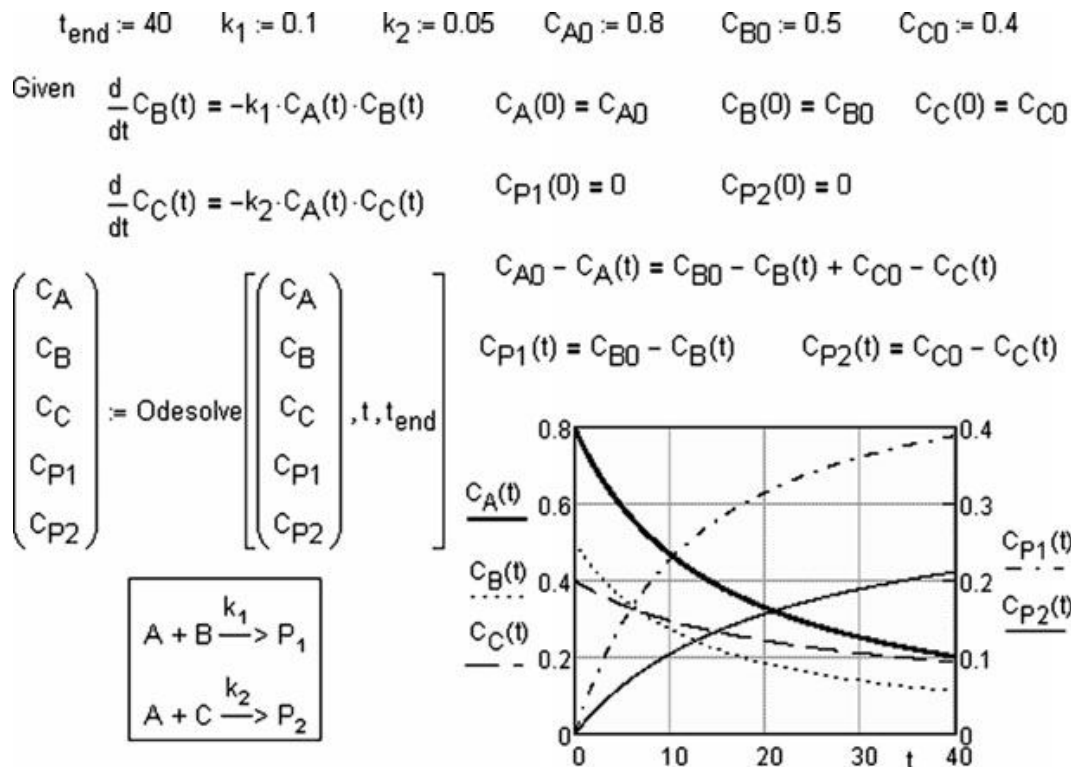
$$C_{A_0} - C_A(t) = C_{B_0} - C_B(t) + C_{C_0} - C_C(t),$$

$$C_{P_1}(t) = C_{B_0} - C_B(t),$$

$$C_{P_2}(t) = C_{C_0} - C_C(t).$$

Visos lygtys gali būti įdėtos į sprendimus be pakeitimų. Atitinkamai skaitmeninis sprendimas pavaizduotas 2.7 pav. Iki šiol, mes apsvairstėme kinetinės kreivės junginių skaičiavimo problemas. Matematikoje tai vadinama Koši problema. Koši problemos sąlygos yra pateiktos, t.y. vertės su norima funkcija $y(x)$ taške $x = x_0$. Kinetikoje šis punktas atitinka pradinio taško reakciją. Dažnai vienas turi rasti dalinį sprendimą dėl diferencialinės lygties, naudojant žinomų funkcijų reikšmių keliose vietose. Tokio pobūdžio problema yra vadinama ribinio dydžio problema. Dviejų taškų ribinės vertės problema gali būti pavyzdys pagal kinetinės kreivės tarpinės, skaičiuojant iš eilės reakcijos $A \rightarrow B \rightarrow P$, naudojant žinomą koncentracijos vertes dviem laiko momentais (2.8 pav.) Tarkime, kad pradinė

koncentracija C_{A0} , greičio konstantos įrašomos, $k_1 = 0.008s^{-1}$, $k_2 = 0.004s^{-1}$ ir tarpinio B koncentracija po 7,2 ir 445,1 s nuo pradžios (Korobov, Ochkov, 2011).



2.7 pav. Skaitmeninis sprendimas, sprendžiant diferencialinių - algebrinių lygčių sistemą

reakcija $C_b = 0.05M$. Norėdami apskaičiuoti kinetinę kreivę junginio B mes naudosime formulę:

$$dC_B(t)/dt = -k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} - k_2 C_B(t),$$

yra perverčiama į:

$$d^2 C_B(t)/dt = -k_1^2 C_{A0}^2 e^{-k_1 t} - k_2 dC_B(t)/dt.$$

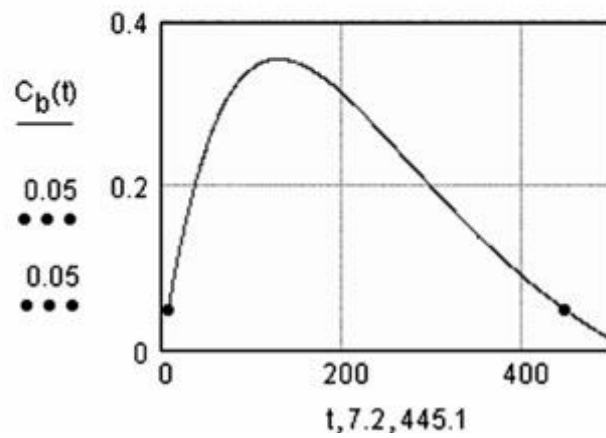
Dviejų taškų ribinės vertės problemos sprendimas yra pateiktas 2.8 pav., jis nereikalauja papildomo paaiškinimo. Darbo su funkcija technologija Odesolve Mathcad pradinis skiriasi nuo tos pačios technologijos funkcijos, kuri naudojama Mathcad 11-15.

- Pirma, Mathcad pradiniame mes neturėjome įvesti žodį duota, bet išsprėsdavo bloką.
- Antra, Mathcad pradiniame turime galimybę išspręsti diferencialines lygtis su vienetais (Korobov, Ochkov, 2011).

$$k_1 := 0.008 \quad k_2 := 0.006 \quad C_{A0} := 1$$

$$\text{Given} \quad \frac{d^2}{dt^2} C_B(t) = -k_1^2 \cdot C_{A0}^2 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - k_2 \cdot \frac{d}{dt} C_B(t)$$

$$C_B(7.2) = 0.05 \quad C_B(445.1) = 0.05 \quad C_b := \text{Odesolve}(t, 500)$$



2.8 pav. Dviejų taškų ribinės vertės sprendimas su Solver

3. Su deguonimi susijusios defektų reakcijos

Vykstant švitinimui kuriasi taškiniai defektai, kurie tarpusavyje jungiasi į stambesnius junginius. Atliekant eksperimentus, esant įvairioms temperatūroms, galima identifikuoti junginių terminius stabilumus.

2002 metais Lindström J. L., Murin L. I., Svensson B. G., Markevich V. P., Hallberg T., Kleverman M., Hermansson J. išleistame straipsnyje "Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures" autorių aprašyti eksperimentai, panaudojami išanalizuoti tarpmazgių ir vakansijų sąveiką, švitinant rentgeno spinduliais. Straipsnyje analizuojami defektai susidarantys veikiant skirtingoms temperatūroms.

Atliekant tyrimą CZ silicio kristale, kuris buvo apšvitinamas elektronais, susiformavo defektai. Vakansijos (V) ir tarpmazgiai (I) pagaminti švitinant kristalus, kaip priemonė įvairių difuzijos mechanizmų ir sąveikų su priemaišomis, sudarant sudėtingus defektus. Vakansija (V), tarpinis silicis (I), gali egzistuoti skirtingai įkrautose būsenose. Pavyzdžiui, V ir I gali būti neutralūs (V^0 , I^0), teigiamai įkrauti (V^+ , I^+), dvigubai teigiamai įkrauti (V^{2+} , I^{2+}), neigiamai įkrauti (V^- , I^-), dvigubai neigiamai įkrauti (V^{2-} , I^{2-}) ir kt. (Кашкаров, 1999; Вавилов, 1990). p - tipo silicyje, panašios vakansijų būsenos yra neutralios.

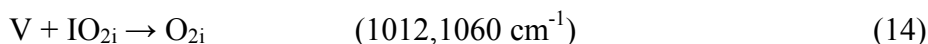
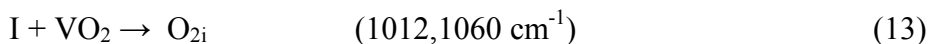
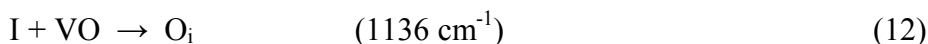
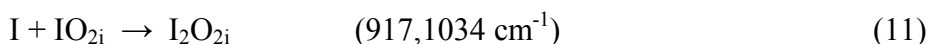
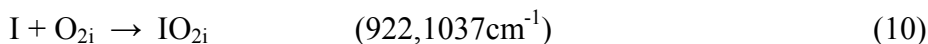
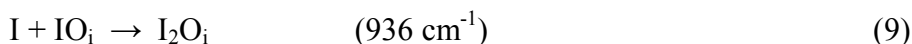
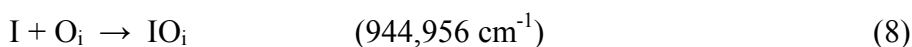
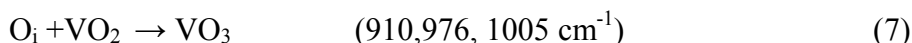
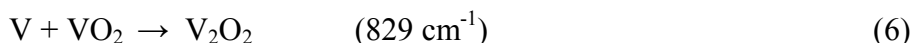
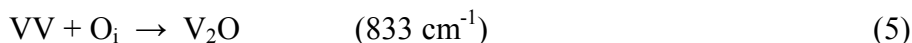
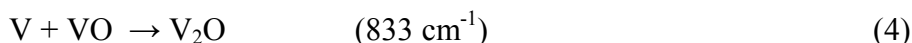
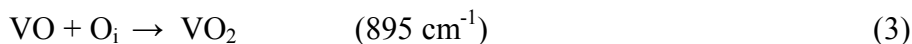
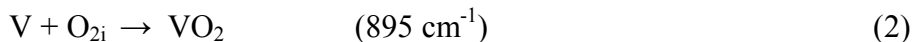
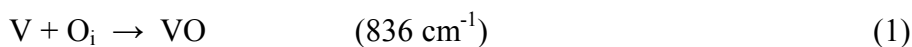
Tyrimo metu buvo panaudoti 2,5 MeV energijos elektronai, tokiu atveju dominuoja paprastų taškinių defektų generacija, o sudėtingesni antriniai defektai nesusidaro. Panaudotos skirtingos koncentracijos, pagrindinės priemaišos CZ silicio, deguonis ir anglis, siekiant parodyti pavyzdžių, kaip defektų inžinerija gali būti atliekama.

Mėginiai buvo panaudoti CZ-Si, legiruoto P tipo. Iš tarpmazginės deguonies koncentracijos [Oi] ir pakaitinės anglies [Cs] matuojamos gerai žinomų absorbcijų juostos 1107 cm^{-1} ir 605 cm^{-1} atitinkamai [Oi] visuose mėginiuose buvo apie $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Eksperimento autoriai taip pat įtraukė keletą pavyzdžių, kaip prisodrinti izotopus ^{18}O ir ^{13}C . Bandinius nupoliravus iš abiejų pusių jie paliko su optiniu paviršiumi ir jų matmenys - $10 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$.

Švitinimas buvo atliekamas temperatūrų diapazone nuo 20-600 C įvairiomis dozėmis nuo $1 \cdot 10^6$ iki $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, naudojant 2,5 MeV elektronus. Pluošto srovė svyravo 5-12 μAcm^{-2} .

Keletas kristalų mėginių buvo apšvitinti maždaug 80 K skysto azoto temperatūroje. Infraraudonosios spinduliuotės analizė atliekama, naudojant Bruker IFS 113V Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektrometrą. Spektrinė rezoliucija 0:05-1:00 cm^{-1} gaunama, paprastai matuojant prie 10K ir prie RT.

Kiekvieną reakciją lydi sugerties linijos (juostos), intensyvumo pokytis FTIR spektre. Švitinimo metu, esant temperatūrai žemiau 300 K, bandymo autoriai teigia, kad galimos šios reakcijos:



Šalia kiekvienos reakcijos, nurodyta atsirandančio komplekso padėtis FTIR spektre.

Reakcijose (1) ir (8) matyti, kad dominuojantis CZ-Si apšvitintas temperatūros diapazone 80-150 K, juostos 944-956 cm buvo suskirstomos į skirtingas konfigūracijas su bistabiliais IO_i kompleksai. Šį defektą pastebime jau prie 200-250 K temperatūros juosta transformuojasi į kitą centrą dalinai, taigi tai leidžia įtarti, kad juosta 936 cm^{-1} yra stabili iki 350 K.

Švitinimo sukeltų defektų CZ-Si dauguma tyrimų atliekami diapazone prie 300-600 K temperatūros. Šis tyrimas yra gerai žinomas, nes VO centras ir vakansijos yra svarbiausi defektai vidutiniškai prisotinti priemaišų. Izochroniniai ir izoterminei atkaitinimo tyrimai buvo naudojami tyrimo reakcijose, susijusiose su defektų praradimais. Reakcijos VO centre, kurioje temperatūra užkaista iki maždaug 600 K, nustatyta, kad paprastai be disociacijos, trys procesai yra susiję su šiomis reakcijomis (3), (4) ir (12). Tarpmazgis reakcijoje (12) atleidžiamas nuo kito defekto ir atkaitinimo būdu reakcijoje (3) VO pasidaro mobilus ir pagauna tarpinį deguonies atomą O_i . Divakancija yra pagauta pagal (5) reakcijos lygtį. Buvo nustatyta, kad divakancijos išnykimą galima susieti su sugerties juostos augimu kuri gali siekti 833 cm^{-1} , tad leido priskirti jį V_2O kompleksui.

Esant aukštesnei švitinimo temperatūrų intervale 600-750K, kai labiausiai paplitę defektai yra ne stabilūs, galima tikėtis naujų reakcijų. Vienas iš atkaitinimo eksperimentų yra, kai reakcija (3) yra svarbi tuomet, kad VO_2 yra labai stabilus defektas ir paprastai perkeliamas į VO_3 temperatūrą, kurioje atsiranda difuzijos inercinis deguonis. Švitinant 620 ir 670 K temperatūroje, deguonies dimero ir vibracinės sugerties juostos 1012 ir 1060 cm^{-1} sudaro koncentraciją, kuri prilygsta VO_2 tuomet nustatomas dar vienas defektas. Gaunamas rezultatas parodo, kad VO koncentracija yra labai maža. Bandyto autoriai teigia, kad reakcija (3) ir reakcija (12) yra svarbios slopinimui. Kai pusiausvyros koncentracija I švitinimo eigoje bus didesnė tuomet reakcija (13) gali pradėti efektyviai veikti. Dėl didelės koncentracijos VO_2 sąveikaujant su vakansijos defektu gali susidaryti reakcija (6), kurios metu turėtų formuotis V_2O_2 . Po švitinimo maždaug 620 K temperatūros juosta tampa 829 cm^{-1} vadinasi juosta sumažėja. Šią juostą siūloma susieti su V_2O_2 defektais. Pastabėta, kad 829 cm^{-1} juosta, anksčiau panaudota CZ-Si atkaitinimo metu prie 580-700 K temperatūros tampa A-centro Si palydovu.

Padidinus temperatūrą iki 750 K pastebima, kad kristalas negali suteikti deguonies defektų. Prarandamas O_i nuostolis, mažėjant VO_2 ir O_2I koncentracijai. Kitas pastebėjimas, kad nėra deguonies kritulių ženklų. Nustatyta, kad nuo fotoluminescencijos matavimo mėginių, kur liuminescencinės juostos yra vadinamos D1 ir D2, buvo apšvitintos virš 800 K, matomas gana didelis pusiausvyros koncentracijos kitimas iki 10^{13} cm^{-3} V ir I švitinimo eigoje sukeliantis dislokacijos augimą (Lindström, Murin, Svensson, Markevich, Hallberg, Kleverman, Hermansson, 2002).

Stabilūs defektai yra su O_i , nes tarpmazginio silicio susidarymą galima apibūdinti kaip deguonies pokyčius esant žemoms temperatūroms. Tokia prisotinta vakansija gali turėti įtakos deguonies nusodinimo procesui ir taip pat padidinti deguonies išsiklaidymą. Taip gali būti pagreitinami deguonies nusodinimo procesai. Ypač po atkaitinimo 1000 – 1500 °C temperatūroje po apšvitinimo neutronais (Ma, Li, Yang, Liu, Hao, 2005).

Žinoma, kad O_i pagauna tarpmazginį silicį į naują kompleksą IO_i , kuris gali išlikti stabilus ir žemesnėje negu 300 K temperatūroje. Tokio komplekso IR spektro absorbcijos linijos yra 960, 966 ir 953 cm^{-1} . Tuo tarpu apšvitinus Cz – Si 80 K temperatūroje išryškėja 3 linijos ties 936, 944 ir 956 cm^{-1} . Jos irgi yra priskiriamos IO_i kompleksui. Šis defektas dar gali pagauti papildomą tarpmazginį silicio atomą ir suformuoti naują kompleksą I_2O_i (Khirunenکو, Murin, Lindstr, Sosnin, Pomozov, 2001).

Cz – Si, apšvitintame neutronais, yra daug metastabilių defektų – tokių kaip vakansija (V), tarpinis silicis (I), kurie gali formuoti įvairius kompleksus su tarpmazginiu ar mazginiu

deguonimi. Tarpinis silicis ir tarpmazginis deguonis atlieka labai svarbų vaidmenį defektų formavimosi procesuose (Litovchenko, Groza, 2003).

3.1. VO kompleksų reakcijos

Gerai žinoma, kad pagrindinis faktorius, nusakantis radiacinių defektų tipą, yra švitinimo temperatūra. Kada temperatūra yra žema ($<170\text{ }^{\circ}\text{C}$), pagrindiniai vakansijų tipo defektai yra V^- , V_2^- , V_4^- . Kai temperatūra yra aukšta ($>170\text{ }^{\circ}\text{C}$), pagrindiniai defektai yra multivakansiniai defektai V_5^- . Šiuo metu VO defektas – vienas labiausiai tyrinėjamų kompleksų. Yra žinoma, kad šis defektas į draustinę juostą įneša akceptorinį lygmenį $E_c = 0.17\text{ eV}$. Toks spektras gali būti įvairiai analizuojamas (EPR, IR absorbcijos). Vakansijos – deguonies centras yra pagrindinis kompleksas po švitinimo neutronais.

Čiokralskio kristalo A - centro atkaitinimas vyksta dviem etapais. Visų pirma Cz – Si yra apšvitinamas neutronais, O_i pagauna VO. Pamažu didinant apšvitinimo dozę, kristale ima daugėti vakansijų VO pavidalu, kurios yra labai silpnai susijungusios su O_i . Galima daryti išvadą, kad O_i intensyvumas ima mažėti ir transformuojasi į VO. Antra, vakansijos – deguonies kompleksas pagauna klajojančias vakansijas, kai kristalas yra apšvitinamas didelėmis neutronų dozėmis. Esant žemoms temperatūroms, 835 ir 885 cm^{-1} linijos yra priskiriamos VO kompleksui, kuris turi neigiamą krūvį (Gui-feng, Yang xian, Li-li, Ping-juan, Sheng-li, Dong, 2006). Tačiau esant $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai toks centras išnyksta ir išryškėja kompleksas VO_2 . Galima daryti išvadą, kad VO kompleksas, esant aukštai temperatūrai, atlieka labai svarbų vaidmenį prisijungiant deguonį (Lindström, Murin, Svensson, Markevich, Hallberg, 2003). VO_2 komplekse du deguonies atomai apjungia 4 nutrauktus vakansijų ryšius. Taigi deguonies atomai užima ekvivalentines padėtis ir yra susiję su kitais dviem silicio atomais.

Esant 15 K temperatūrai VO_2 komplekso linijos yra 895.5 , o 889 cm^{-1} KT. VO ir VO_2 vaidmuo deguonies nusodinimo ir išsisklaidymo procese yra itin svarbus. FT – IR spektrometru galima išmatuoti pakitimus, kurie susidaro kristalą apšvitinus tam tikra spinduliuote. Čiokralskio kristaluose, apšvitintuose elektronais, stebimos dvi linijos: 15 K ties 928 cm^{-1} ir 923 cm^{-1} esant KT.

Pavyzdžiai atkaitinti:

320 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 30 h, prieš tai buvo švitinami 2 MeV elektronais kambario temperatūroje;

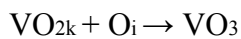
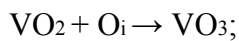
480 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 5 min;

3. 250 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 50 h.

Eksperimentatorių manymu, VO_2 kompleksas yra bistabilus ir pasirodo dviejose skirtingose konfigūracijose – viena įprastinė (928 cm^{-1}) ir VO_2^* (1004 cm^{-1}). Gana aukštas

potencinis barjeras skiria šias konfigūracijas. Transformacija iš VO₂* į VO₂ prasideda esant maždaug 250 – 300 °C temperatūroje (Lindström, Murin, Svensson, Markevich, Hallberg, 2003).

VO₂* yra elektriškai aktyvus VO centras, turintis neutralią ar neigiamą būseną. VO₂* kompleksas gali būti analizuojamas ir kaip VO centras su greta esančiu O_i. Pabrėžiama, kad esant 300 °C temperatūrai, nyksta VO ir yra stebimas besiformuojantis VO₂ ties 889 cm⁻¹ arba KT ties 895.5 cm⁻¹. VO₂ gali būti mobilus. Tokią būseną atitinka 928 ir 1004 cm⁻¹. 16 paveiksle pavaizduotas FT – IR spektras silicio mėginį atkaitinant 200 – 500 °C temperatūrų ruože (Yang Ma, Heyan, Liu Hao, Li Niu, Li, 2005). A – centras silpnina terminio donoro formavimą, kada Cz – Si yra apšvitinamas neutronais 450 °C temperatūroje. Toliau tęsiant švitinimą, vakansijos yra pagaunamos A – centro, taip formuojasi V₂O. VO ir V₂O anihiliacija vyksta esant 300 – 400 °C temperatūrai. Linijų 840 ir 919.6 cm⁻¹ intensyvumas yra siejamas su A – centru, V₂O ar VO₂ kompleksu, prisijungiant V, V₂ ar O_i (Lindström, Murin, 2003). Tai yra labai svarbu, kai yra analizuojami tokie perėjimai:



3.2. Pirminių defektų generacija

Pagrindiniai defektai, vakancijos ir tarpmazgiai, gaminami vienodais kiekiais ir yra vienodai pasiskirsčiusios medžiagos tūryje. Jie gaminami arba spinduliuojant, arba termiškai. Generavimo greitis (G) gali būti išreikštas kaip dviejų narių suma:

$$G = G_R + G_T ;$$

Kur G_R generacija dėl švitinimo, G_T terminė generacija.

Defektų koncentracija radiacijos metu, silicyje buvo apskaičiuota, kaip suma koncentracijos defektų, kylančių iš visų sąveikos procesų ir visų būdingų mechanizmų, atitinkančių kiekvieną sąveikos procesą, naudojantis šia formule:

$$CPD(E) = \frac{N_{Si}}{2E_{Si}} \int \sum_i \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i;Si} L(E_{Ri})_{Si} d\Omega = \frac{1}{N_A} \times \frac{N_{Si} A_{Si}}{2E_{Si}} \times NIEL(E)$$

E - kinetinė energija krintančios dalelės, N_{Si} - atomų tankis silicyje, A_{Si} - siličio atominis numeris E_{Si} - vidutinės ribinės defektų generacijos energija, E_{Ri} - atšokimo energija likusio branduolio, pagaminto sąveikoje i, L(E_{Ri}) - Lindhard faktorius, kuris apibūdina padalijimą atšokimo energijos tarp jonizacijos ir pakeitimo $(d\sigma/d\Omega)_i$ diferencialinis skerspjūvio skirtumas tarp krintančios dalelės ir gardelėje esamo branduolio proceso (i) sąveikos, kuri atsakinga defekto gamybai. N_A - Avogadro skaičius. Formulė duoda taip pat

ryšį su besinejonizuojančiu energijos praradimu (NIEL) –energijos praradimas po pakeitimo $(dE/dx)_{ni}$.

CPD nėra išmatuojamas fizinis dydis. Silicyje, vakansijos ir tarpmazgiai yra nepaprastai nestabilūs ir kartu veikia per persikėlimą, kombinacijos metu iš naujo naikina ir gamina kitus defektus.

Supaprastinimo hipotezėje atsitiktinio dalijimo CPD visoms dalelėms, panaudotoms šiame darbe, dalelės tapatumas yra prarastas po to, kai pirminė sąveika ir dvi skirtingos dalelės galėjo pagaminti tą pačią generacijos normą (Gr) su tarpmazgiais ir vakansijos poromis atitinka sąlygą:

$$G_R = (CPD)_{part.a}(E_1)\Phi_{part.a}(E_1) = (CPD)_{part.b}(E_2)\Phi_{part.b}(E_2)$$

Čia Φ - srautas dalelių a ir b tipo, o E_1 ir E_2 jų atitinkamas srautų kinetinės energijos (Lazanu, 2003).

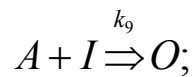
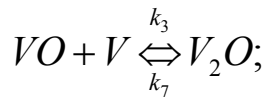
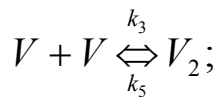
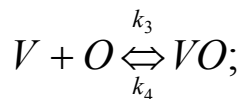
3.3. Radiacijos sukeltų defektų kinetika

Per pastarąjį dešimtmetį tyrimai buvo atliekami, siekiant ištirti įvairių priemaišų įtaką, ypač deguonies ir anglies, kaip galima būdą padidinti radiacinį kietumą silicio detektoriams ateinančioje kartoje. Kai kurie žmonės mano, kad šitos priemaišos, pridėtos prie silicio daugumos, pakeičia susidarymą elektriškai aktyvių defektų, tokiu būdu kontroliuodamos makroskopinius prietaiso parametrus. Manoma, kad, jei silicis yra praturtintas deguonimi, radiacija sukurtų vakansijų palankią gamybą pseudoakceptoriniam kompleksui. Tarpmazginis deguonis veikia kaip laisvos vietos, taip sumažinančios formavimosi divakancijos susijusių kompleksų, kurie jungiasi su gilesniais lygmenimis. Po silicio spinduliavimo, kiti stabilūs defektai buvo identifikuoti: Si, VO, V₂, V₂O.

Ankstesni šiluminiai defektai pagaminti spinduliavimo būdu, taip pat kaip priemaišos, yra atsitiktinai paskirstomi kietajame kūne. Defektai sunaikina svarbią vakansijų ir tarpmazgių dalį. Pavyzdžiui, susiformuoja pritraukdami tarpmazgius ir vakansijas atitinkamai suformuodami stabilius defektus.

Vakancijų ir tarpmazgių praradimas, tarpmazgių perėjimas į laisvą vietą yra laikomas, divakancijų, vakancijų ir tarpmazgių priemaišų kompleksu. Į fosforo, deguonies ir anglies veikimą, atsižvelgia ir kiti stabilūs defektai: VO, V₂, V₂O kiti galimi defektai kaip V₃O, V₂O₂, V₃O₃ nėra įtraukti į dabartinį modelį (Lazanu, 2003).

Sekančios formulės rodo defektų susidarymą cheminiuose reakcijose, kuriomis nagrinėjami defektų mechanizmai:



k_1, k_2, k_3, k_9 - reakcijos pradiniai greičiai, kada pradeda vykti reakcija.

k_4, k_6, k_7 - reakcijos grįžtamieji greičiai, kai reakcija grįžta į pradinę padėtį.

Reakcijos konstantų greičiai yra nustatomi pagal formulę, kur konstanta k_i ($i = 1, 3-9$), turi bendrą formą:

$$k_i = C\nu \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right), \quad (1)$$

ν - vibracijos dažnis gardelėje, E_i - susijusios aktyvacijos energija ir C - skaitmeninė konstanta, sudaro didžiausią gardelės defekto simetriją.

k_2 - reakcijos greitis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$k_2 = \alpha\nu\lambda \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right). \quad (2)$$

α - tuščių vietų koncentracija, λ - šuolio atstumas.

Remiantis 1 ir 2 formulėmis mes galime atlikti skaičiavimus ir įvertinti reakcijų greičius santykinai (Lazanu, 2003)

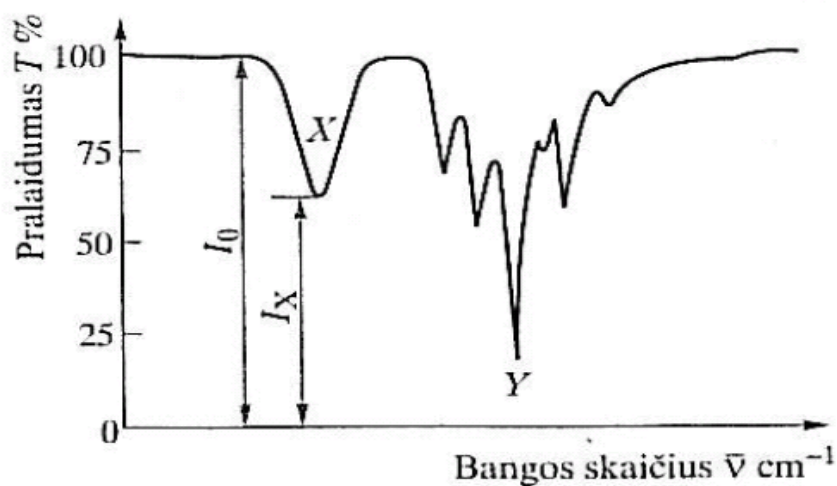
Sprendžiant lygtis reikalingos šios konstantos:

$$E_1 = E_2 = 0.4eV, E_3 = 0.8eV, E_4 = 1.4eV, E_5 = 1.1eV, E_6 = 1.3eV, E_7 = 1.6eV, E_8 = 0.8eV, \\ E_9 = 1.7eV, \nu = 10^{13} Hz, \lambda = 10^{15} cm^2, \alpha = 10^{10} cm^{-2}.$$

4. Eksperimento metodika ir rezultatai

4.1 Kiekybinė analizė

Infraraudonojoje spektrinėje analizėje tiriamosios medžiagos spektras registruojamas $\nu-I$ kordinatėse. Norint nustatyti optinį tankį, turime žinoti krintančiojo elektromagnetinio srauto stiprį I_0 ir perėjusio per tiriamąjį bandinį srauto stiprį I . Jei 100 % pralaidumas nėra bazinė linija (4.1 pav. absorbcijos juosta Y) arba jei analizei naudojamą absorbcijos juostą užkloja kitos absorbcijos juostos, tai toks optinio tankio nustatymo būdas netinka. Tokiais atvejais optiniam tankiui nustatyti taikomi metodai, tokie kaip: bazinės linijos ir santykinės absorbcijos matavimo metodas (Mickevičius, 1998).

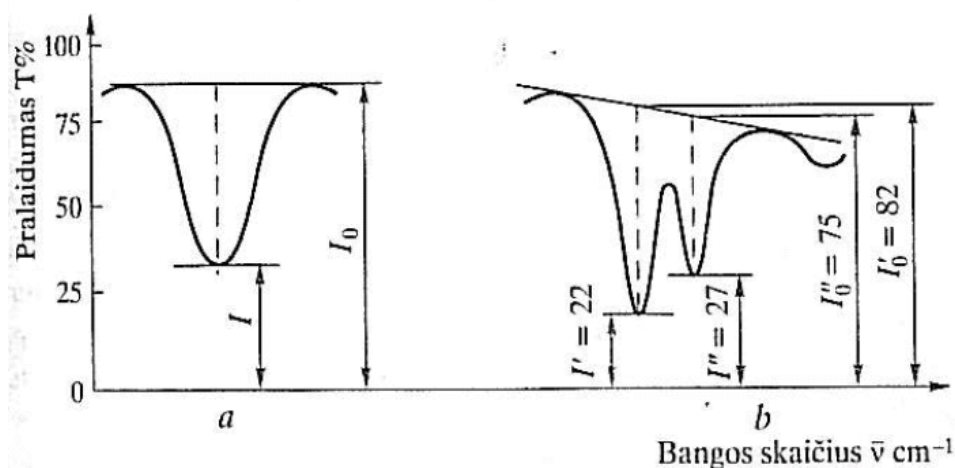


4.1 pav. Hipotetinis infraraudonasis spektras

Nustatant bazinės linijos metodu, per taškus, atitinkančius spektro foną, arba per taškus, kurių padėtis nepriklauso nuo koncentracijos (pavyzdžiui, pralaidumo maksimumas), brėžiama tiesė, vadinamoji bazinė linija, kurios atžvilgiu nustatomas dydis I_0 (4.2 pav).

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

Jei kiekybinei analizei atlikti dominanti absorbcijos juosta yra šalia kitos intensyvios absorbcijos juostos, kurios priklauso pagrindiniam bandinio komponentui arba vidiniam etalonui, tuomet naudojamas santykinės absorbcijos matavimo metodas. Šiuo atveju imamas dydis I_0 , atitinkantis pagrindinio komponento koncentraciją, nustatomą gradavimo grafiko metodu (Mickevičius, 1998).



4.2 pav. Bazinės linijos sudarymo pavyzdys

Šviesos sugertis priklauso nuo bangos ilgio ir tirpalo sluoksnio storio. Šviesos sugertį aprašančius dėsnius aptarsime pasinaudodami bandinio sugerties matavimo eksperimentu. Kai bandinys apšviečiamas intensyvumo I_0 monochromatine šviesa (4.3 pav.), tai tuomet, jei bandinys sugeria šviesą – pro bandinį praėjusios šviesos intensyvumas I bus mažesnis. Krentančios ir praėjusios šviesos intensyvumų santykis vadinamas bandinio pralaidumu T :

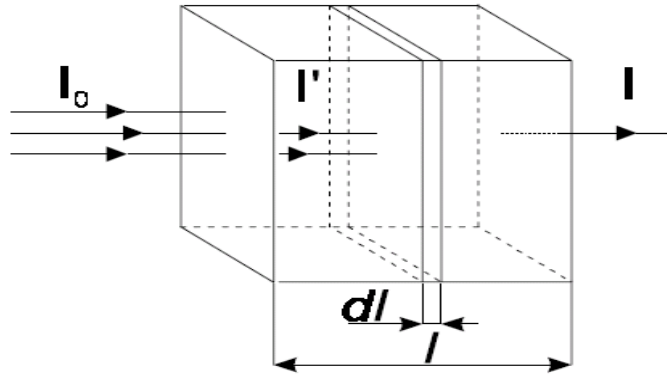
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.1)$$

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

$$A = I - T = I_0 - I / I_0 = I_s / I_0 \quad (4.2)$$

I_s – bandinio sugertos šviesos intensyvumas.

Bandinio koncentracija bei šviesos nueitas kelias, keičia pro bandinį praėjusios šviesos intensyvumą. Siekiant rasti priklausomybę tarp šių dydžių būtina išskirti bandinyje ploną sluoksnėlį dl (4.3 pav.) (Mickevičius, 1998).



4.3 pav. Schema Bugerio – Lamberto - Bero dėsnio išvedimui

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

$$\frac{I}{I_0} = -S \cdot n \cdot dl \quad (4.3)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -S \cdot n \cdot dl \quad (4.4)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = T = e^{-S \cdot n \cdot dl} \quad (4.5)$$

Šviesos sugertį aprašo Bugerio dėsnis:

$$I = I_0 \cdot e^{-kl} \quad (4.6)$$

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

$$k = \alpha n \quad (4.7)$$

čia n – tirpalo koncentracija, t.y. ištirpintos medžiagos molekulių skaičius tūrio vienetė (matuojama cm^{-3}), α - molekulinis sugerties koeficientas, kuris priklauso nuo bangos ilgio, bet nepriklauso nuo tirpalo koncentracijos. Įrašę (4.6) į (4.7) gauname jungtinį Bugero, Lamberto ir Bero dėsnį.

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha n l} \quad (4.8)$$

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

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon N l} \quad (4.9)$$

čia, ε yra ekstinkcijos koeficientas.

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

$$\lg(I_0 / I) = \varepsilon \cdot N \cdot l \quad (4.10)$$

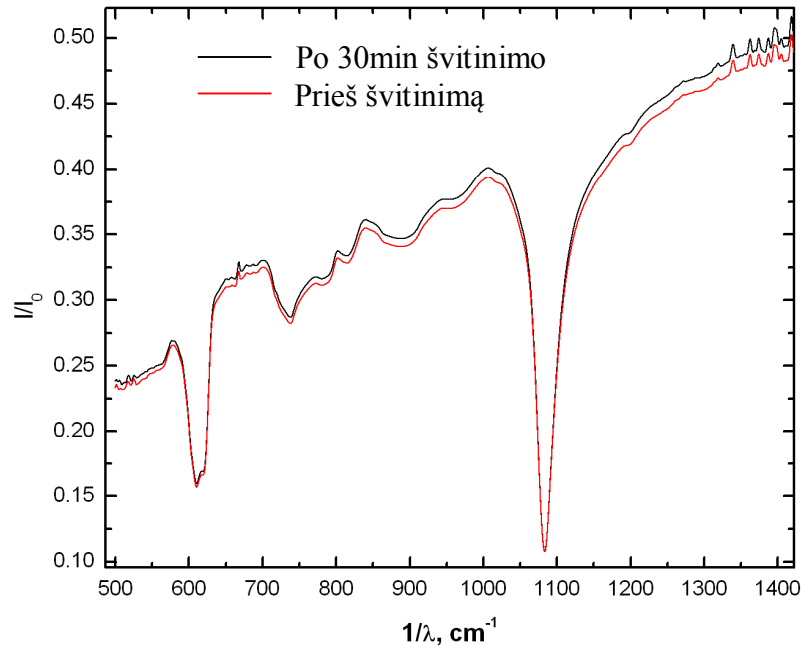
Kadangi dydis $T = \frac{I}{I_0}$ vadinamas bandinio pralaidumu, o $A = \varepsilon \cdot N \cdot l$ - bandinio optiniu tankiu,

todėl formulė perrašoma sekančiai (Mickevičius, 1998):

$$\lg(I / T) = \varepsilon \cdot N \cdot l = A \quad (4.11)$$

4.2. Rezultatų pateikimas

Buvo atlikti eksperimentai, kurių metu Cz-Si bandiniai, kurių storis $l=0,075$ cm, švitinti rentgeno spinduliais. Mėginiai švitinti kambario temperatūroje, keliais skirtingais laikais: pirmasis švitinimas truko 30 min. antrasis 60 min., trečiasis 120 min., paskutinis 240 min. Visais atvejais buvo išmatuoti FTIR pralaidumo spektrai, kaip pavaizduota 4.4 paveiksle.



4.4 pav. FTIR pralaidumo spektras. Raudona kreivė vaizduoja bandinio pralaidumą prieš švitinimą. Juoda kreivė-pralaidumą po 30 min. švitinimo.

Pagal bazinės linijos metodą, aprašytą 4.1 skyriuje buvo apskaičiuoti sugerties koeficientai:

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.12)$$

Kur $T = \frac{I}{I_0}$, l – bandinio storis.

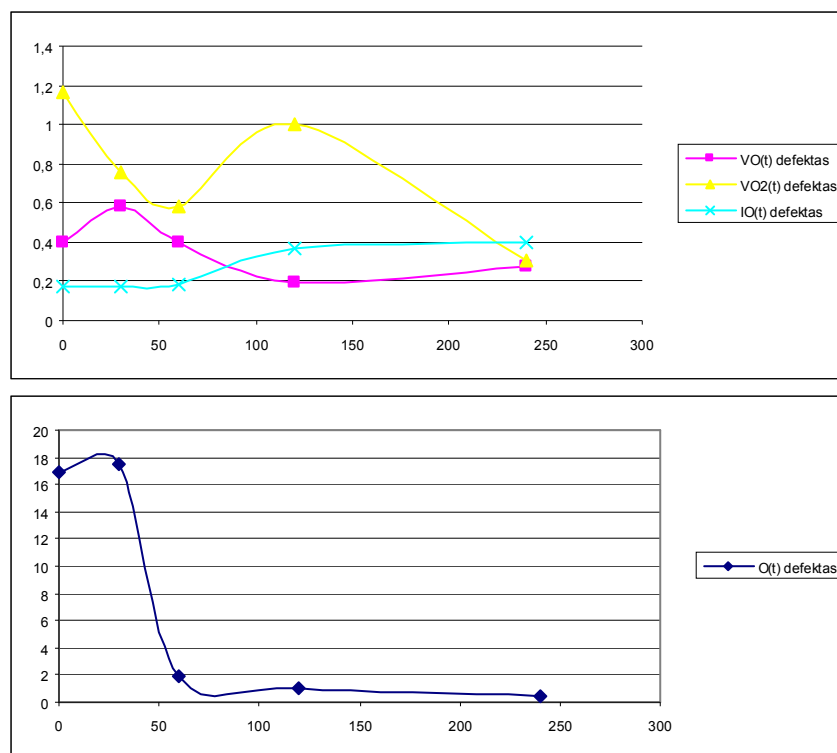
Iš duomenų, kurie pavaizduoti spektre, apskaičiuojame absorbcijos koeficientus šiems taškiniams defektams: VO (836 cm^{-1}), VO₂ (895 cm^{-1}), IO_i (945 cm^{-1}), O_i (1136 cm^{-1}). Koficientų vertės pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė

Defektas	Trukmė	Nepadengta	
		α prieš	α po
VO , 836 cm^{-1}	30 min.	0.0400	0.0586
	60 min.	0.0814	0.0394
	120 min.	0.0263	0.0198
	240 min.	0.0342	0.0277
VO_2 , 895 cm^{-1}	30 min.	0.1161	0.0752
	60 min.	0.0802	0.0587
	120 min.	0.0989	0.1001
	240 min.	0.0342	0.0303
I_2O_i , 945 cm^{-1}	30 min.	0.0172	0.0172
	60 min.	0.0185	0.0185
	120 min.	0.0914	0.0368
	240 min.	0.0316	0.0394
O_i , 1136 cm^{-1}	30 min.	1.6880	1.7540
	60 min.	0.1677	0.1944
	120 min.	0.1234	0.0988
	240 min.	0.0277	0.0433

Absorbcijos koeficientų skaitinės vertės prie skirtingų laikų

Absorbcijos koeficientų priklausomybė nuo švitinimo trukmės pavaizduota 4.5 paveiksle:



4.5 pav. Absorbcijos koeficientų priklausomybė nuo švitinimo trukmės. Kur $V(t)$ vakancijos defektas, pavaizduotas raudona linija, $O(t)$ deguonies defektas, mėlyna su taškeliais linija, $I(t)$

tarpmazgių defektas, ruda su tarpeliais linija, VO(t) defektas rūžava su brūkšniukais taškiukais linija, IO(t) defektas, šviesiai mėlynos spalvos linija.

Kadangi absorbcijos koeficientai yra tiesiog proporcingi defektų koncentracijai (Boyle, 2008). Manome, kad defektų koncentracijos pokyčiai susiję su taškinių defektų reakcijomis.

Visų pirma Čiokralskio būdu užaugintuose Si monokristaluose yra priemaišų atomų. Pavyzdžiui deguonies O_i koncentracija gali siekti iki 10^{18} cm^{-3} , pakaitinės anglies C_s koncentracija gali siekti iki 10^{17} cm^{-3} (Lindström, Murin, Svensson, Hallberg, Kleverman, Hermansson, Markevich, 2002).

Taip pat kambario temperatūroje yra nusistovėjusi pusiausvyroji vakancijų V ir tarpmazginių silicio atomų I, bei kitų taškinių defektų VO, VO₂, IO, I₂O, O koncentracija.

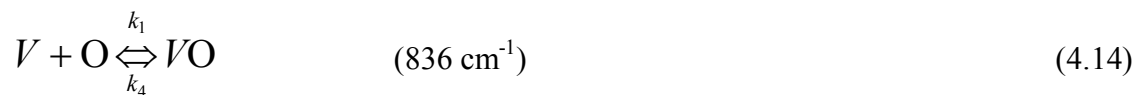
Pradėjus veikti rentgeno spinduliams bandinyje pradedamos kurti Frenkelio poros – V ir I. Šie defektai yra judrūs kambario temperatūroje. Jeigu V migruodama sutinka I gali įvykti anihiliacija, t.y. defektas pranyksta. Frenkelio porų generaciją ir anihiliaciją aprašo tokia reakcija:



Kur G – generacijos greitis, k_1 – anihiliacijos greitis.

Panagrinėkime priežastis, dėl kurių gali keistis defektų koncentracijos.

V ir I gali dalyvauti reakcijose, lemiančiose antrinių (sudėtingesnių) taškinių defektų susidarymą. Pavyzdžiui, jeigu V migruodama atsiduria šalia tarpmazginio deguonies atomo O_i , gali susidaryti A centras (VO kompleksas). Jo atsiradimą aprašo tokia reakcija:



čia k_1 – defekto susidarymo sparta, k_4 – defekto skilimo sparta, VO padėtis FTIR spektre 836 cm^{-1} .

Defekto VO absorbcijos koeficiento pokyčiai, veikiant rentgeno spinduliais buvo aptikti (4.5 pav). FTIR spektruose. Tokia reakcija turėtų mažinti O_i koncentraciją bandinyje. Kadangi VO kambario temperatūroje yra judrus (Lindstroma, Svenssone, Hermanssona, Murinc, Komarovic, Markevichc, Klevermana, Hallbergb, 2001), tai jis gali dalyvauti tolimesnėse reakcijose. Pavyzdžiui: VO migruodamas gali atsidurti šalia O_i ir tada gali įvykti tokia reakcija:



kur k_4 , komplekso kūrimosi sparta. Dėl tokios reakcijos O_i ir VO koncentracijos bandinyje mažėja.

Gali įvykti ir tokia reakcija:



Ši reakcija CZ – Si bandinyje yra dominuojantis (Lindstroma, Svenssone, Hermanssona, Murinc, Komarovc, Markevichc, Klevermana, Hallbergb, 2001) I išnykimo priežastis. Tarpmazginiai atomai I gali dalyvauti tokioje reakcijoje:



kur k_2 – greitis.

IO defektas nestabilus kambario temperatūroje (Lindström, Murin, Svensson, Hallberg, Kleverman, Hermansson, Markevich, 2002), tačiau jis gali dalyvauti stabilaus I_2O defekto kūrimosi reakcijoje:



I_2O yra stabilus ir gali būti užfiksuotas FTIR spektre kambario temperatūroje.

Užrašykime diferencialinių lygčių sistemą, aprašančią (4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18) reakcijas.

Pradėkime nuo lygčių, kurios įtraukia pirminius defektus V ir I. Pirmosios dvi reakcijos (4.13) ir (4.14) mūsų darbe $\text{O} + \text{V} \xrightarrow{k_1} \text{VO}$, $\text{O} + \text{I} \xrightarrow{k_2} \text{IO}$. Kadangi šiose dvejose lygtyse yra penki kintamieji $\text{O}(t)$, $\text{V}(t)$, $\text{I}(t)$, $\text{VO}(t)$, $\text{IO}(t)$, tai reikia rašyti penkias diferencialines lygtis:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV(t)}{dt} = -k_1 O(t) \cdot V(t) \end{array} \right. \quad (4.19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dO(t)}{dt} = -k_1 O(t) \cdot V(t) - k_2 O(t) \cdot I(t) \end{array} \right. \quad (4.20)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dVO(t)}{dt} = k_1 O(t) \cdot V(t) \end{array} \right. \quad (4.21)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dIO(t)}{dt} = k_2 O(t) \cdot I(t) \end{array} \right. \quad (4.22)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dI(t)}{dt} = -k_2 I(t) \cdot O(t) \end{array} \right. \quad (4.23)$$

čia $V(t)$ – vakansijų koncentracija, $O(t)$ – deguonies koncentracija, $I(t)$ – tarpmazginių defektų koncentracija, $IO(t)$ – deguonies tarpmazgio koncentracija, $VO(t)$ – A centras.

(4.19) lygtis aprašo V koncentracijos pokytį. V jungiantis su O , V koncentracija mažėja greičiu k_1 (todėl prieš k_1 minuso ženklas). (4.20) lygtis aprašo O koncentracijos pokytį. O jungiasi su V ir I , O koncentracija mažėja k_1 ir k_2 greičiais. (4.21) lygtis aprašo VO koncentracijos pokytį. VO jungiasi su O ir V , todėl VO koncentracija didėja (prieš k_1 teigiamas ženklas). (4.22) lygtis aprašo IO koncentracijos pokytį. IO jungiasi su I ir O , IO koncentracija didėja k_2 greičiu. (4.23) lygtis aprašo I koncentracijos pokytį. I jungiasi su O , I koncentracija mažėja greičiu k_2 .

Atsižvelgiant į (4.16) reakciją $I + VO \xrightarrow{k_3} O$, reikia pridėti tokius I , VO , O koncentraciją aprašančius narius:

$$\frac{dI(t)}{dt} = -k_3 I(t) \cdot VO(t); \quad (4.24)$$

$$\frac{dVO(t)}{dt} = -k_3 I(t) \cdot VO(t); \quad (4.25)$$

$$\frac{dO(t)}{dt} = k_3 I(t) \cdot VO(t); \quad (4.26)$$

(4.24) lygtis aprašo I koncentracijos pokytį. I jungiasi su VO , I koncentracija mažėja greičiu k_3 . (4.25) lygtis aprašo VO koncentracijos pokytį. VO jungiasi su I , VO koncentracija mažėja k_3 greičiu. (4.26) lygtis aprašo O koncentracijos pokytį. O jungiasi su I ir VO , O koncentracija didėja greičiu k_3 .

Atsižvelgiant į (4.15) reakciją, $VO + O \xrightarrow{k_4} VO_2$, čia matome atsiradusį naują defektą VO_2 , todėl reikia pridėti dar kelis reakciją aprašančius narius:

$$\frac{dVO_2(t)}{dt} = k_4 VO(t) \cdot O(t); \quad (4.27)$$

$$\frac{dO(t)}{dt} = -k_4 VO(t) \cdot O(t); \quad (4.28)$$

$$\frac{dVO(t)}{dt} = -k_4 VO(t) \cdot O(t). \quad (4.29)$$

(4.27) lygtis aprašo VO_2 koncentracijos pokytį. VO_2 jungiasi su VO ir O , VO_2 koncentracija didėja k_4 greičiu. (4.28) lygtis aprašo O koncentracijos pokytį. O jungiasi su VO , O koncentracija mažėja k_4 greičiu. (4.39) lygtis aprašo VO koncentracijos pokytį. VO jungiasi su O , VO koncentracija mažėja k_4 greičiu.

Atsižvelgiant į (4.18) reakciją, $IO + I \xrightarrow{k_6} I_2O$, čia matome atsiradusį dar vieną naują defektą I_2O , todėl reikia pridėti dar kelis reakciją aprašančius narius:

$$\frac{dI_2O(t)}{dt} = k_6 I(t) \cdot IO(t) \quad (4.30)$$

$$\frac{dI(t)}{dt} = -k_6 IO(t) \cdot I(t) \quad (4.31)$$

$$\frac{dIO(t)}{dt} = -k_6 IO(t) \cdot I(t) \quad (4.32)$$

(4.30) lygtis aprašo I_2O koncentracijos pokytis. I_2O jungiasi su IO ir I , I_2O koncentracija didėja greičiu k_6 . (4.31) lygtis aprašo I koncentracijos pokytį. I jungiasi su O , I koncentracija mažėja k_6 greičiu. (4.32) lygtis aprašo O koncentracijos pokytį. O jungiasi su I , I koncentracija mažėja k_6 greičiu.

Reakcija $O+V=VO$ vyksta greičiu k_1 .

Reakcija $O+I=IO$ vyksta greičiu k_2 .

Reakcija $I+VO=O$ vyksta greičiu k_3 ir yra dominuojanti. Dėl to prisideda nauji nariai prie 4.34, 4.35 ir 4.36 lygties.

Reakcija $O+VO=VO_2$ vyksta greičiu k_4 . Dėl to prisideda trečias narys 4.34 ir 4.36 lygtyse ir atsiranda 4.38 lygtis.

Tarkim, G generacija (V ir I) vyksta pastoviu greičiu

Atsižvelgus, kad reakcija $O+V=VO$ yra dvikryptė, skilimo greitis k_5 , todėl 4.33, 4.34, 4.36 lygtyse atsiranda 4-ieji, nariai.

5 reakcija bus $IO+I=I_2O$ vykstanti greičiu k_6 , todėl prisideda dar po vieną narį (4.35) ir 4.37 lygtyje.

Sujungus visas (4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18) reakcijas, galime užrašyti tokią diferencialinių lygčių sistemą:

$$\frac{dV(t)}{dt} = -k_1 \cdot V(t) \cdot O(t) + G + k_5 \cdot VO(t) \quad (4.33)$$

$$\frac{dO(t)}{dt} = -k_1 \cdot O(t) \cdot V(t) - k_2 \cdot O(t) \cdot I(t) + k_3 I(t) \cdot VO(t) - k_4 \cdot O(t) \cdot VO(t) + k_5 \cdot VO(t) \quad (4.34)$$

$$\frac{dI(t)}{dt} = -k_2 \cdot O(t) \cdot I(t) - k_3 \cdot I(t) \cdot VO(t) + G - k_6 \cdot IO(t) \cdot I(t) \quad (4.35)$$

$$\frac{dVO(t)}{dt} = k_1 \cdot O(t) \cdot V(t) - k_3 \cdot I(t) \cdot VO(t) - k_4 \cdot O(t) \cdot VO(t) - k_5 \cdot VO(t) \quad (4.36)$$

$$\frac{dIO(t)}{dt} = k_2 \cdot O(t) \cdot I(t) - k_6 \cdot IO(t) \cdot I(t) \quad (4.37)$$

$$\frac{dVO_2(t)}{dt} = k_4 \cdot O(t) \cdot VO(t) \quad (4.38)$$

$$\frac{dI_2O(t)}{dt} = k_6 \cdot I(t) \cdot IO(t) \quad (4.39)$$

Šią lygčių sistemą spręsimė Matchad paketo pagalba, panaudodami PDL sprendimo bloką Odesolve. Sprendžiant nurodome pradines sąlygas. Pradiniu laiko momentu tegul $O(O)=1$, $V(O)=1$, $VO_2(O)=1$, $I_2O(O)=1$. Mūsų tikslas rasti reakcijų koeficientus k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , k_6 .

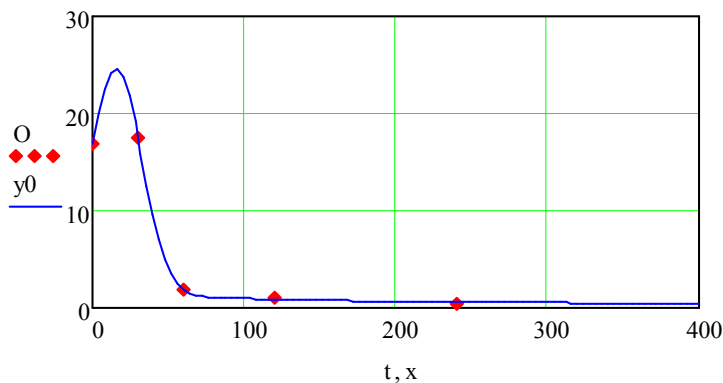
Pasinaudojus mažiausių kvadratų metodu rastos analizinės išraiškos funkcijų, aprašančių O , VO , I_2O , VO_2 koncentracijų priklausomybę nuo laiko.

Deguonies koncentracijos kitimą aprašo tokia funkcija:

$$O(t) = a \cdot \exp\left(-\frac{(t-b)^2}{2c}\right) + d \cdot \exp\left(\frac{t}{g}\right) \quad (4.40)$$

kur koeficientai:

$$a = 23,131, b = 15.577, c = 16.992, d = 1.253, g = - 118.455.$$



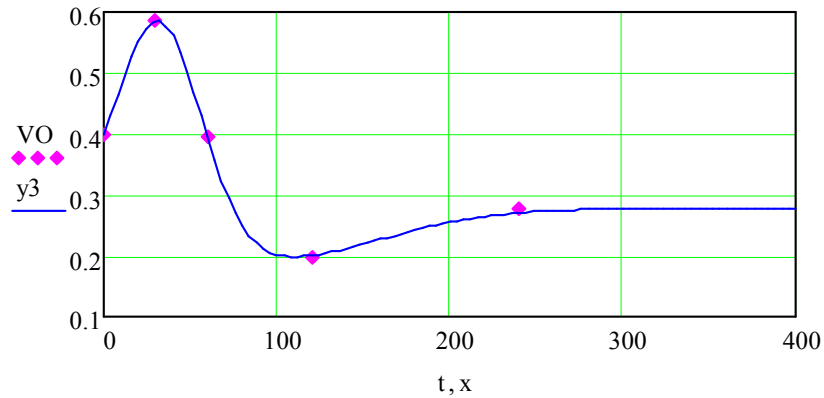
4.6 pav. Deguonies defekto koncentracijos priklausomybė nuo laiko

VO koncentracijos kitimą aprašo tokia funkcija:

$$VO(t) = a \cdot \exp\left(-\frac{(t-b)^2}{2c^2}\right) + d \cdot \exp\left(-\frac{(t-r)^2}{2g^2}\right) \quad (4.41)$$

kur koeficientai:

$$a = 0.359, b = 32.154, c = 24.356, d = -0.083, g = 64.598.$$



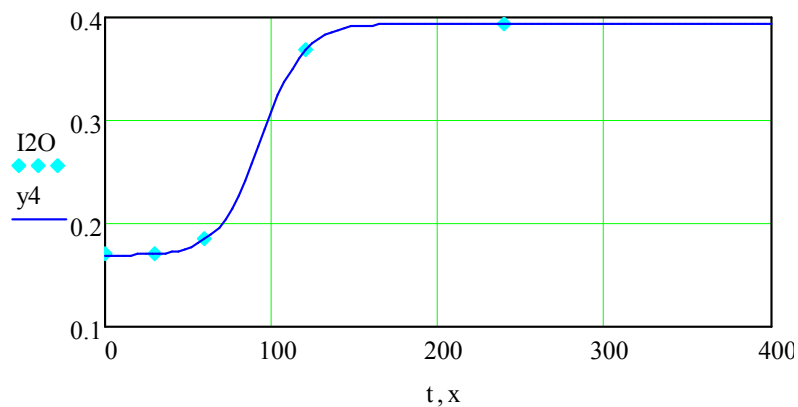
4.7 pav. Vakancijos deguonies defekto koncentracijos priklausomybė nuo laiko

I₂O koncentracijos kitimą aprašo tokia funkcija:

$$I_2O(t) = a + b \cdot \tanh\left(\frac{t-c}{d}\right) \quad (4.42)$$

kur koeficientai:

$$a = 0.282, b = 0.112, c = 93.557, d = 25.945.$$



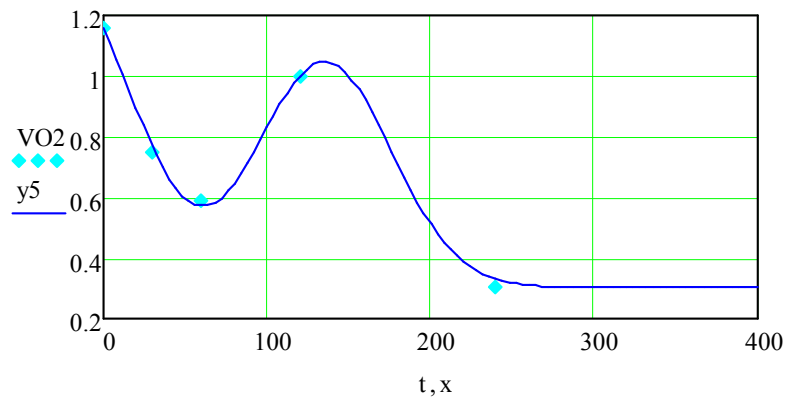
4.8 pav. Deguonies tarpmazginio defekto koncentracijos priklausomybė nuo laiko

VO koncentracijos kitimą aprašo tokia funkcija:

$$VO_2(t) = a \cdot \exp\left(-\frac{(t-b)^2}{2c^2}\right) + d \cdot \exp\left(-\frac{(t-r)^2}{2g^2}\right) \quad (4.43)$$

kur koeficientai:

$$a = 0.998, b = -23.564, c = 41.544, d = 0.745, g = 40.744.$$



4.9 pav. Dviakancijos deguonies defekto koncentracijos priklausomybė nuo laiko

Funkcijos parinktos taip, kad kai $t \rightarrow \infty$, nusistovi tam tikros pusiausvyrinės defektų koncentracijos.

Išvados

Darbo metu buvo atlikta mokslinės literatūros analizė, susipažinta su defektais ir jų kompleksais kristaluose, radiacinių defektų generavimo mechanizmais.

Pagrindinis dėmesys buvo skiriamas taškiniams defektams Si monokristale, susijusiems su deguonimi. Tokius defektus, bei jų koncentracijos pokyčius galima aptikti analizuojant FTIR spektrus. Vieni pagrindinių defektų yra šie: O_i (1108 cm^{-1}), VO_2 (902 cm^{-1}), VO (822 cm^{-1}), IO ($944,956\text{ cm}^{-1}$), I_2O (936 cm^{-1}).

Čiokralskio būdu užaugintuose Si monokristaluose yra ne tik priemaišinių deguonies bei anglies atomų, bet ir sudėtingesnių defektų kompleksų. Kambario temperatūroje yra nusistovėjusi pusiausvyroji vakancijų V ir tarpmazginių silicio atomų I, bei kitų taškinių defektų VO, VO_2 , IO, I_2O , O koncentracija. Pradėjus veikti rentgeno spinduliams bandinyje pradedamos kurti Frenkelio poros – V ir I. Šie defektai yra jautres kambario temperatūroje ir gali dalyvauti įvairiose defektų reakcijose. Darbe buvo pabandyta užrašyti lygtis aprašančias tokių reakcijų kinetiką, kurias išsprendus būtų galima rasti reakcijų greičių koeficientus. Taip pat darbe buvo rastos analizinės funkcijų, aprašančių O_i , VO_2 , VO, I_2O koncentracijos kitimo priklausomybę nuo švitinimo laiko.

Literatūros sąrašas

1. Mekys A. „Medžiagų, taikomų jonizuojančiosios spinduliuotės detektorių gamyboje, defektai ir jų reakcijos“. Daktaro disertacija. Vilniaus universitetas. 2008 m.
2. O'mara W.C., Herring R.B., Hunt L.P. „Handbook of semiconductor silicon technology“. ISBN: 0-8155-1237-6. 1990 m.
3. Khirunen L. I., Murin L. I., Lindstr J. L., Sosnin M. G., Pomozov Yu.V. „Selfinterstitial- oxygen related defects in low-temperature irradiated Si“. *Physica B* 308–310. 2001 m.
4. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. „Рентгенографический и электронно-оптический анализ“. Москва: Наука. 2002 m.
5. Watkins G. D. „Intrinsic defects in silicon. Materials Science in Semiconductor Processing 3 Phys“. *Rev. Lett.* 42. 2000 m.
6. Širvaitis A. „Rentgeno struktūrinė analizė ir branduolio fizika“. Vilnius: Žiburys. 1978 m.
7. Ma Q., Li Y., Yang S., Liu H., Hao Q. „Infrared studies of the oxygen precipitation in fast neutron irradiated CZ – Si. Materials Science and Engineering B 122“. 2005 m.
Yang S., Li Y., Ma Q., Heyan Liu H., Hao Q., Li Y., Niu S., Li H. (2005). Infrared absorption spectrum studies of the VO defect in fast-neutron-irradiated Czochralski silicon. *Journal of Crystal Growth* 280, 60–65.
8. Litovchenko P. G., Groza A. A., Varnina V. I., Starchik M. I., Khivrich V. I., Shmatko G. G., Polivzev L.A., Pinkovska M. B., Bisello D., Candelori A., Litovchenko A. P., Wyss J., Wahl W. „Radiation defects in neutron irradiated silicon with high oxygen concentration“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 514. 2003 m.
9. Lindström J. L., Murin L. I., Svensson B. G., Markevich V. P., Hallberg T. „The VO₂* defect in silicon“. *Physica B* 340-342. 2003 m.
10. Mickevičius D. „Cheminės analizės metodai (1 dalis)“. Vilnius: Žiburys. 1998 m.
11. Buika G., Getautis V., Martynaitis V., Rutkauskas K. [interaktyvus] „Organinių junginių chemija. Vilnius: Žiburys. 2001 m. [žiūrėta 2013-02-02. Prieiga per internetą <http://www.chemija.ctf.ktu.lt/organikai/spektr/Spektroskopija.pdf>].
12. Lindström J. L., Murin L. I., Svensson B. G., Markevich V. P., Hallberg T., Kleverman M., Hermansson J. „Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures“. *Physics Research B* 186 121–125. 2002 m.
13. Lindstroma J.L., Hallbergb T., Hermanssona J., Murinc L.I., Komarovic B.A., Markevichc V.P., Klevermana M., Svenssone B.G. “Interaction between self-interstitials and the oxygen dimmer in silicon”. *Physica B* 308–310 284–289. 2001 m.

14. Кашкаров П. К. „Образование точечных дефектов в полупроводниковых кристаллах“. Физика, №. 1. Москва: Наука. 1999 г.
 15. Вавилов В. С., Кив А.Е., Ниязова О. Р. „Дефекты в кремнии и на его поверхности“. Москва: Наука. 1990 г.
 16. Kirvelis D. „Biofizika“. Vilniaus universitetas. 2007 m.
 17. Korobov V. I., Ochkov V. F. „Chemical Kinetics with Mathcad and Maple“. SpringerWienNewYork. 2011 m.
- Chen Gui-feng, Li Yang-xian, Liu Li-li, Niu Ping-juan, Niu Sheng-li, Chen Dong - feng. „Annealing behaviors of vacancy in varied neutron irradiated Czochralski silicon“. Trans. Nonferrous Met. SOC.China 16, p.113-115. 2006 m.
18. Lazanu I., Lazanu S. “The influence of initial impurities and irradiation conditions on defect production and annealing in silicon for particle detectors”. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 201 491–502. 2003 m.
 19. Boyle R. “FT-IR Measurement of Interstitial Oxygen and Substitutional Carbon in Silicon Wafers” Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. 2008 m.

PRIEDAI

t :=	
	0
0	0
1	30
2	60
3	120
4	240

O :=	
	0
0	16.88
1	17.54
2	1.944
3	0.99
4	0.433

VO :=	
	0
0	0.4
1	0.586
2	0.394
3	0.198
4	0.277

VO2 :=	
	0
0	1.16
1	0.752
2	0.587
3	1
4	0.303

Reakcijos $O+V=VO$ vyksta greičiu k_1

Reakcija $O+I=IO$ vyksta greičiu k_2

Given

$$V(0)=1 \quad O(0)=1 \quad I(0)=1 \quad VO(0)=1 \quad IO(0)=1$$

$$\frac{dV(t)}{dt} = -k_1 O(t) \cdot V(t)$$

$$\frac{dO(t)}{dt} = -k_1 O(t) \cdot V(t) - k_2 O(t) \cdot I(t)$$

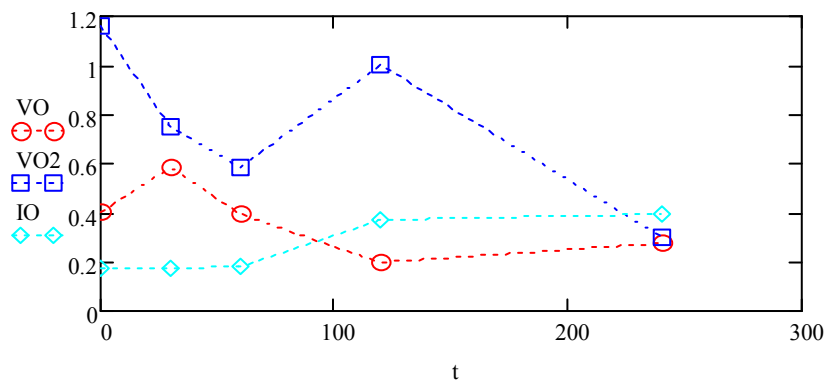
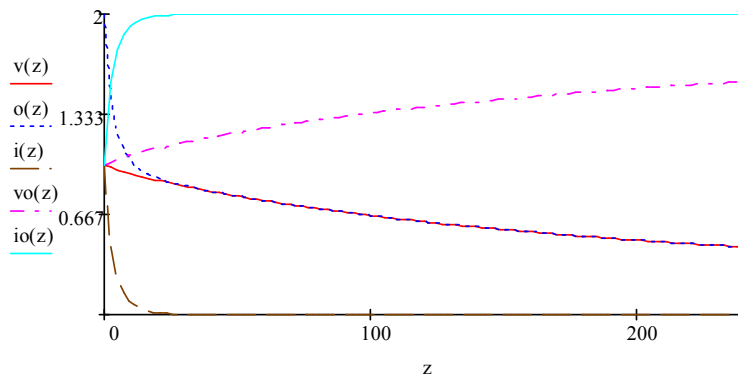
$$\frac{dVO(t)}{dt} = k_1 O(t) \cdot V(t)$$

$$\frac{dIO(t)}{dt} = k_2 O(t) \cdot I(t)$$

$$\frac{dI(t)}{dt} = -k_2 I(t) \cdot O(t)$$

$$z = 0, \frac{T1}{1 \cdot 10^2} .. T1$$

$$\begin{pmatrix} v \\ o \\ i \\ vo \\ io \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} V \\ O \\ I \\ VO \\ IO \end{pmatrix}, t, T1, 1 \times 10^2 \right]$$



Kadangi absorbcijos koeficientai yra proporcingi defektų koncentracijai, normalizuokime:

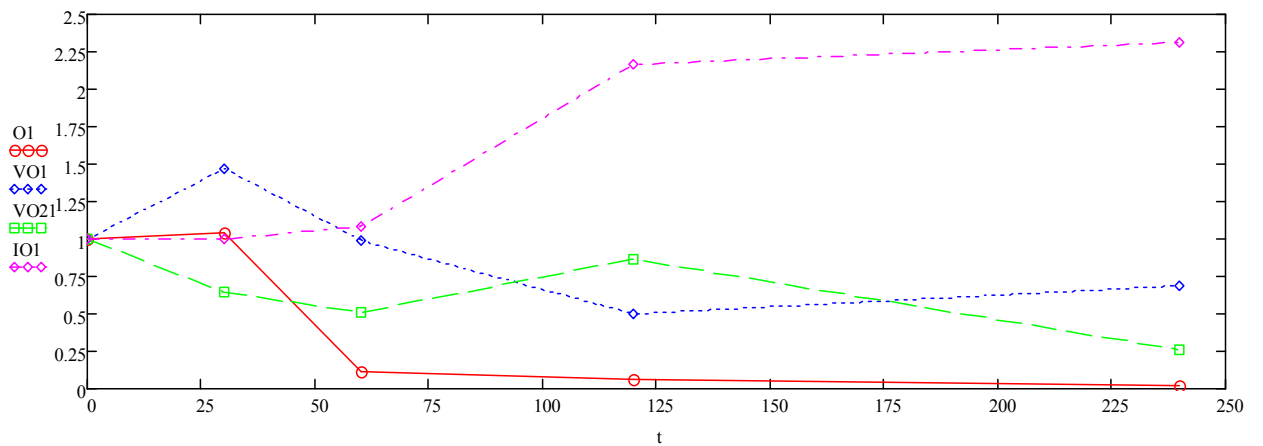
t :=		0
0		0
1		30
2		60
3		120
4		240

O :=		0
0		16.88
1		17.54
2		1.944
3		0.99
4		0.433

VO :=		0
0		0.4
1		0.586
2		0.394
3		0.198
4		0.277

VO2 :=		0
0		1.16
1		0.752
2		0.587
3		1
4		0.303

$$O1 := \frac{O}{16.88} \quad VO1 := \frac{VO}{0.4} \quad VO21 := \frac{VO2}{1.16} \quad IO1 := \frac{IO}{0.17}$$



2 Reakcijos

t :=	
	0
0	0
1	30
2	60
3	120
4	240

O :=	
	0
0	16.88
1	17.54
2	1.944
3	0.99
4	0.433

VO :=	
	0
0	0.4
1	0.586
2	0.394
3	0.198
4	0.277

VO2 :=	
	0
0	1.16
1	0.752
2	0.587
3	1
4	0.303

$$k_1=0.05 \quad k_2=0.003 \quad k_3=0.02 \quad G=0.01$$

$$T_1:=240$$

Reakcija O+V vyksta greičiu k_1

Reakcija O+I=IO vyksta greičiu k_2

Reakcija I+VO=O vyksta greičiu k_3 ir yra dominuojanti. Dėl to prisideda nariai 2, 3 ir 4 lygtyse.

G generacija (V ir I) vyksta pastoviu greičiu.

$$V(0)=1 \quad O(0)=1 \quad I(0)=1 \quad VO(0)=1 \quad IO(0)=1$$

$$\frac{d}{dt}V(t) = -k_1 \cdot V(t) \cdot O(t) + G$$

$$\frac{d}{dt}O(t) = -k_1 \cdot O(t) \cdot V(t) - k_2 \cdot O(t) \cdot I(t) + k_3 \cdot I(t) \cdot VO(t)$$

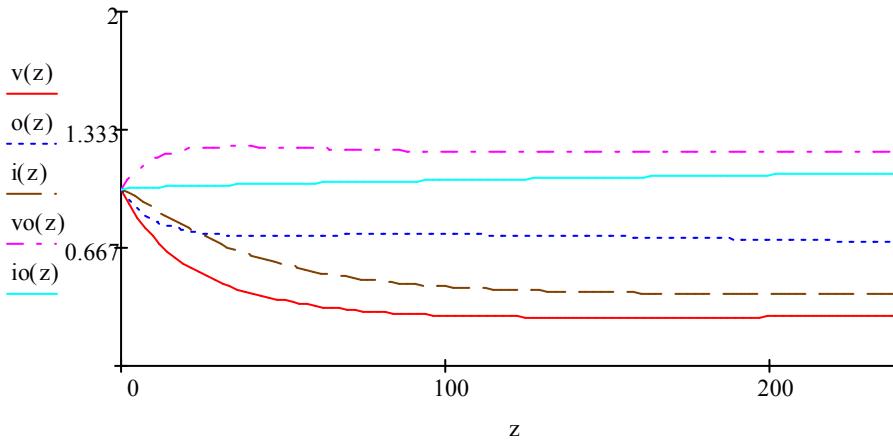
$$\frac{d}{dt}I(t) = -k_2 \cdot O(t) \cdot I(t) - k_3 \cdot I(t) \cdot VO(t) + G$$

$$\frac{d}{dt}VO(t) = k_1 \cdot O(t) \cdot V(t) - k_3 \cdot I(t) \cdot VO(t)$$

$$\frac{d}{dt}IO(t) = k_2 \cdot O(t) \cdot I(t)$$

$$z := 0, \frac{T_1}{1 \times 10^2} .. T_1$$

$$\begin{pmatrix} v \\ o \\ i \\ vo \\ io \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} V \\ O \\ I \\ VO \\ IO \end{pmatrix}, t, T_1, 1 \times 10^2 \right]$$



4-5 Reakcijos

t :=	0	O :=	0	VO :=	0	VO2 :=	0
0	0	0	16.88	0.4	0	1.16	
1	30	17.54	0.586	0.752			
2	60	1.944	0.394	0.587			
3	120	0.99	0.198	1			
4	240	0.433	0.277	0.303			

Reakcija $O+V=VO$ vyksta greičiu k_1

Reakcija $O+I=IO$ vyksta greičiu k_2

Reakcija $I+VO=O$ vyksta greičiu k_3 ir yra dominuojanti. Dėl to prisideda 2, 3, ir 4 lygtys.

Reakcija $O+VOVO_2$ vyksta greičiu k_4 . Dėl to prisideda trečias narys 2 ir 4 lygtys ir atsiranda 6 lygtis.

G generacija (V ir I) vyksta pastoviu greičiu.

Atsižvelgiant, kad reakcija $O+V=VO$ yra dvikryptė, skilimo greitis k_5 , 1, 2, 4 lygtys atsiranda 4-ieji nariai.

5 reakcija bus $IO+I=I_2O$ vykstanti greičiu k_6 .

Given

$$V(0)=1 \quad O(0)=1 \quad I(0)=1 \quad VO(0)=1 \quad I_2O(0)=1 \quad VO_2=1$$

$$\frac{dV(t)}{dt} = -k_1 \cdot V(t) \cdot O(t) + G + k_5 \cdot VO(t)$$

$$\frac{dO(t)}{dt} = -k_1 \cdot O(t) \cdot V(t) - k_2 \cdot O(t) \cdot I(t) + k_3 I(t) \cdot VO(t) - k_4 \cdot O(t) \cdot VO(t) + k_5 \cdot VO(t)$$

$$\frac{dI(t)}{dt} = -k_2 \cdot O(t) \cdot I(t) - k_3 \cdot I(t) \cdot VO(t) + G - k_6 \cdot IO(t) \cdot I(t)$$

$$\frac{dVO(t)}{dt} = k_1 \cdot O(t) \cdot V(t) - k_3 \cdot I(t) \cdot VO(t) - k_4 \cdot O(t) \cdot VO(t) - k_5 \cdot VO(t)$$

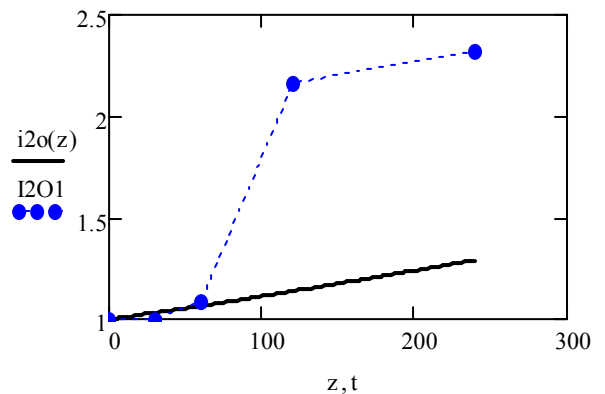
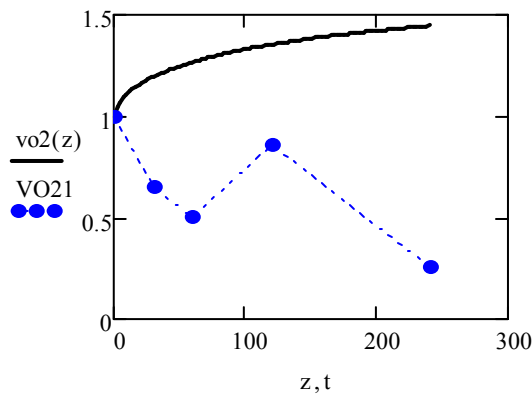
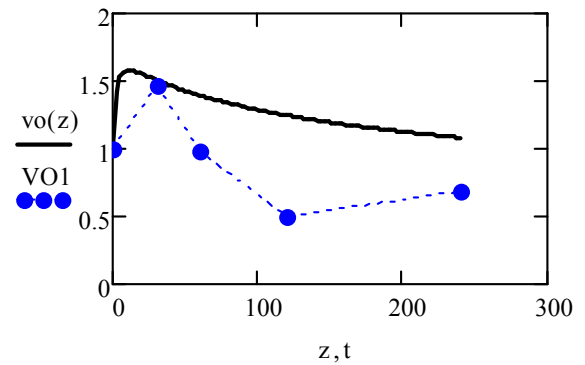
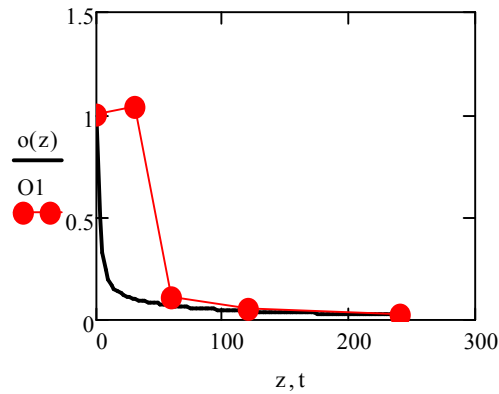
$$\frac{dIO(t)}{dt} = k_2 \cdot O(t) \cdot I(t) - k_6 \cdot IO(t) \cdot I(t)$$

$$\frac{dVO_2(t)}{dt} = k_4 \cdot O(t) \cdot VO(t)$$

$$\frac{dI_2O(t)}{dt} = k_6 \cdot I(t) \cdot IO(t)$$

$$z = 0, \frac{T1}{1 \cdot 10^2} .. T1$$

$$\begin{pmatrix} v \\ o \\ i \\ vo \\ io \\ vo2 \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \begin{pmatrix} V \\ O \\ I \\ VO \\ IO \\ VO2 \end{pmatrix}, t, T1, 1 \times 10^2$$



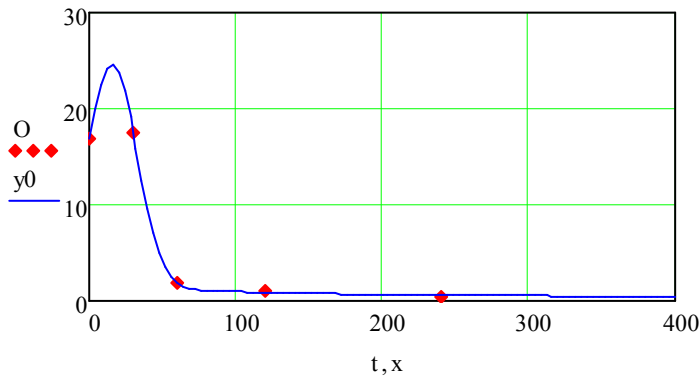
$$\text{Ex} := \begin{pmatrix} 0 & 16.88 & 0.4 & 0.17 & 1.16 \\ 30 & 17.54 & 0.586 & 0.17 & 0.752 \\ 60 & 1.944 & 0.394 & 0.185 & 0.587 \\ 120 & 0.99 & 0.198 & 0.368 & 1 \\ 240 & 0.433 & 0.277 & 0.394 & 0.303 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} k1 := 0.0004 \quad k2 := 0.07 \quad k3 := 0.0002 \\ k4 := 0.001 \quad k5 := 0.01 \quad k6 := 0.01 \quad \underline{G} := 0.001 \\ M := 4 \quad \underline{m} := 0..M \quad \underline{N} := 3 \quad n := 0..N \\ t := \text{Ex}^{(0)} \quad O := \text{Ex}^{(1)} \quad \text{VO} := \text{Ex}^{(2)} \quad \text{I2O} := \text{Ex}^{(3)} \quad \text{VO2} := \text{Ex}^{(4)} \end{array}$$

$$\underline{K} := 100 \quad k := 0..K \quad x_k := 400 \frac{k}{K} \quad a := 20 \quad b := 18 \quad \underline{c} := 19 \quad d := 2 \quad \underline{g} := -200$$

$$f(a, b, c, d, g) := \sum_{m=0}^M \left[\frac{(t_m - b)^2}{a \cdot e^{-2 \cdot c^2}} + d \cdot e^{\frac{t_m}{g}} + O_M - O_m \right]^2 \quad q := \text{Minimize}(f, a, b, c, d, g)$$

$$y0_k := a \cdot e^{-2 \cdot c^2} + d \cdot e^{\frac{x_k}{g}} + O_M$$

$$\underline{a} := q_0 \quad \underline{b} := q_1 \quad \underline{c} := q_2 \quad \underline{d} := q_3 \quad \underline{g} := q_4$$



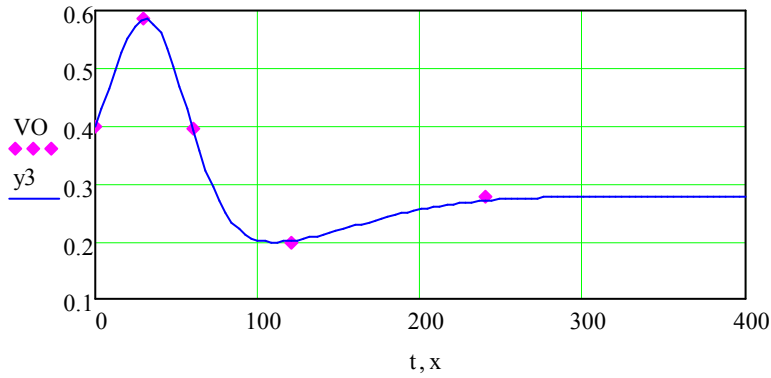
$$q = \begin{pmatrix} 23.131 \\ 15.577 \\ 16.992 \\ 1.253 \\ -118.455 \end{pmatrix}$$

$$\underline{a} := 0.8 \quad \underline{b} := 28 \quad \underline{c} := 9.4 \quad \underline{d} := -0.2 \quad \underline{g} := 82 \quad r := 95$$

$$f3(a, b, c, d, g) := \sum_{m=0}^M \left[\frac{(t_m - b)^2}{a \cdot e^{-2 \cdot c^2}} + \frac{(t_m - r)^2}{d \cdot e^{-2g^2}} + \text{VO}_M - \text{VO}_m \right]^2 \quad q3 := \text{Minimize}(f3, a, b, c, d, g)$$

$$\underline{a} := q3_0 \quad \underline{b} := q3_1 \quad \underline{c} := q3_2 \quad \underline{d} := q3_3 \quad \underline{g} := q3_4$$

$$y3_k := a \cdot e^{-2 \cdot c^2} + d \cdot e^{-2g^2} + \text{VO}_M$$



$$q3 = \begin{pmatrix} 0.359 \\ 32.154 \\ 24.356 \\ -0.083 \\ 64.598 \end{pmatrix}$$

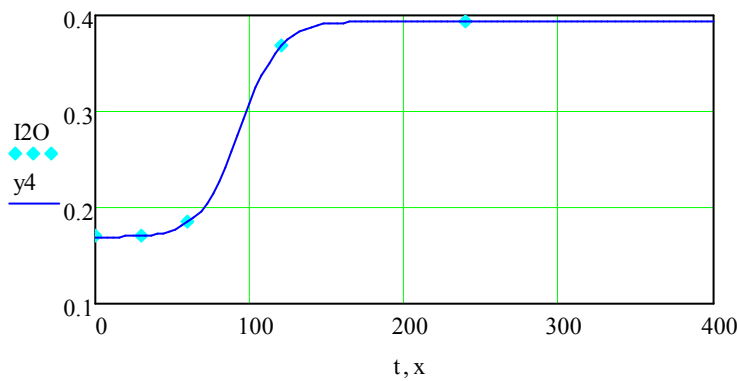
$$a := 0.30 \quad b := 0.1 \quad c := 95 \quad d := 20$$

$$f4(a, b, c, d) := \sum_{m=0}^M \left(a + b \cdot \tanh\left(\frac{t_m - c}{d}\right) - I2O_m \right)^2$$

$$q4 := \text{Minimize}(f4, a, b, c, d)$$

$$a := q4_0 \quad b := q4_1 \quad c := q4_2 \quad d := q4_3$$

$$y4_k := a + b \cdot \tanh\left(\frac{x_k - c}{d}\right)$$



$$q4 = \begin{pmatrix} 0.282 \\ 0.112 \\ 93.557 \\ 25.945 \end{pmatrix}$$

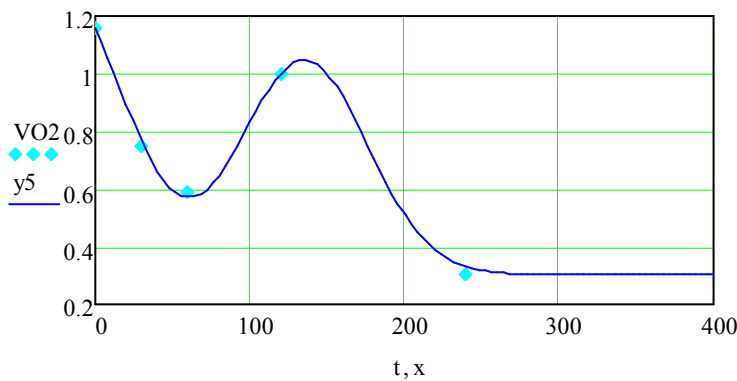
$$a := 0.85 \quad b := -8 \quad c := 30 \quad d := 1 \quad g := 42 \quad r := 135$$

$$f5(a, b, c, d, g) := \sum_{m=0}^M \left[\frac{(t_m - b)^2}{a \cdot e^{-2 \cdot c^2}} + \frac{(t_m - r)^2}{d \cdot e^{-2g^2}} + VO2_M - VO2_m \right]^2$$

$$q5 := \text{Minimize}(f5, a, b, c, d, g)$$

$$a := q5_0 \quad b := q5_1 \quad c := q5_2 \quad d := q5_3 \quad g := q5_4$$

$$y5_k := a \cdot e^{-2 \cdot c^2} + d \cdot e^{-2g^2} + VO2_M \cdot \frac{(x_k - b)^2}{(x_k - r)^2}$$



$$q5 = \begin{pmatrix} 0.998 \\ -23.564 \\ 41.544 \\ 0.745 \\ 40.744 \end{pmatrix}$$