

К. ф.-м. н. В. А. БАЛИЦКАЯ, к. т. н. Н. М. ВАКИВ,
д. ф.-м. н. О. И. ШПОТЮК

Украина, г. Львов, Научно-производственное предприятие “Карат”
E-mail: Shpotyuk@novas.com.ua

Дата поступления в редакцию
13.11 2003 г.

Оппонент к. ф.-м. н. А. П. КОВАЛЬСКИЙ
(НУ “Львовская политехника”)

ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОПОЛОГИЧЕСКИ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ: 2. МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ

Решение задачи способствует созданию функциональных материалов электронной техники с наперед заданными и стабильными эксплуатационными свойствами.

Мономолекулярная релаксационная кинетика, описываемая простой экспоненциальной зависимостью контролируемого параметра k от времени t , является одной из наиболее распространенных для топологически разупорядоченных твердых тел [1]. Ей соответствуют деградационные превращения, определяющиеся одним преобладающим значением активационной энергии.

К числу таких превращений относится, в частности, эффект затухания электронно-индуцируемого дихроизма, наблюдаемый в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) на основе сульфида мышьяка As_2S_3 . Это явление отчетливо проявляется в монокристаллических ХСП при определенных условиях высокоэнергетического (3 МэВ) электронного облучения [2, 3]. Оно выражается разностью коэффициентов пропускания линейно-поляризованного зондирующего света с параллельной и перпендикулярной ориентацией плоскости поляризации относительно направления ортогонального пучка ускоренных электронов.

В настоящей работе исследуется эффект затухания электронно-индуцируемого дихроизма (ЭИД) в ХСП псевдобинарной системы $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$. Монокристаллические образцы, составы которых определялись параметром x , равным 0,7, 0,8, 0,9 и 1,0, были синтезированы из высокочистых компонентов (99,999%) методом закалки в вакуированных кварцевых ампулах (максимальная температура синтеза не превышала 1050 К). Все исследуемые образцы имели форму кубика с длиной ребра около 10 мм.

Облучение одной из граней кубика производилось потоком направленных электронов с энергией 2,8 МэВ и флюэнсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Смежная грань кубика выбиралась в качестве исследуемой. Пробный пучок линейно-поляризованного света диаметром около 3 мм попадал на исследуемую грань на расстоянии 2 мм от облучаемой грани. Ориентация плоскости поляризации света (параллельная — $\parallel$ и перпендикулярная — $\perp$) определялась относительно направления потока электронов, глубина проникновения которых составляла 5—6 мм [4, с. 72]. Таким образом, вся исследуемая часть образца ХСП полностью подвергалась воздействию высокоэнергетического облучения.

Измерения производились на спектрофотометре “Спекорд М-40” в области края фундаментального оптического поглощения ХСП (в диапазоне от 200 до 900 нм). Величина ЭИД выражалась контролируемым параметром k [5]:

$$k = \Delta\alpha \cdot d = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})d = \frac{2(\tau_{\perp} - \tau_{\parallel})}{(\tau_{\perp} + \tau_{\parallel})}, \quad (1)$$

где $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ ($\Delta\tau = \tau_{\perp} - \tau_{\parallel}$) — разница коэффициентов оптического поглощения α (или пропускания — τ) для пробного пучка света с перпендикулярной и параллельной ориентацией плоскости поляризации.

Спектральные характеристики ЭИД для исследуемых ХСП, полученные в форме зависимостей $\Delta\tau(h\nu)$, показаны на рис. 1. Кривая 1, соответствующая стехиометрическому трисульфиду мышьяка As_2S_3 , имеет асимметричную колоколообразную форму с хорошо выраженным максимумом $\Delta\tau_{\max} = 0,068$ отн. ед., наблюдаемом при энергии фотонов $h\nu_{\max} = 1,93$ эВ. Достаточно протяженная левая часть этой кривой, так называемый длинноволновый «хвост» ЭИД, простирается в низкоэнергетическую область до 1,6 эВ, в то время как правая часть (высокоэнергетическая область ЭИД) характеризуется довольно резким наклоном и малым изменением энергии фотонов (не более 0,10—0,15 эВ).

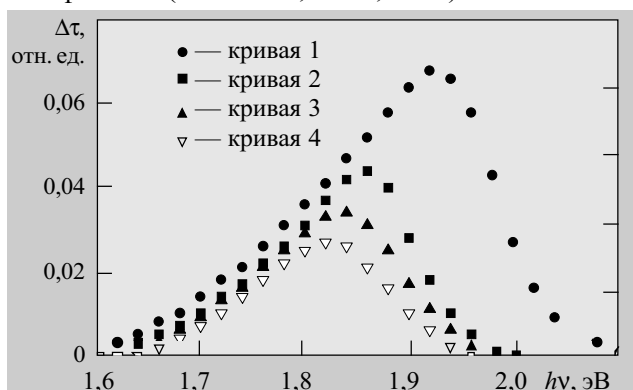


Рис. 1. Спектральные характеристики ЭИД в ХСП системы $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$:
1 — $x=1,0$; 2 — $x=0,9$; 3 — $x=0,8$; 4 — $x=0,7$

Величина ЭИД уменьшается в исследуемой системе ХСП при замене атомов As на атомы Sb. Этот процесс сопровождается низкоэнергетическим сдвигом зависимости $\Delta\tau(h\nu)$ и существенным уменьшением интенсивности $\Delta\tau_{\max}$. Так, например, установлено, что

в образцах ХСП состава $(As_2S_3)_{0,7}(Sb_2S_3)_{0,3}$ (с максимальным содержанием Sb) $\Delta\tau_{\max}=0,028$ отн. ед. при $h\nu_{\max}=1,82$ эВ (рис. 1, кривая 4). Кроме того, наблюдаемые концентрационные изменения в высокоэнергетической части зависимости $\Delta\tau(h\nu)$ более существенны по сравнению с таковыми в низкоэнергетической, в результате чего по мере уменьшения x зависимость приобретает более симметричный вид.

Как оказалось, эффект ЭИД нестабилен во времени и при комнатной температуре спустя 10—15 дней после электронного облучения (в зависимости от состава исследуемых ХСП) полностью исчезает. Это затухание сопровождается уменьшением величины $\Delta\tau_{\max}$ и смещением зависимости $\Delta\tau(h\nu)$ в коротковолновую область (высокоэнергетический сдвиг). Оба процесса близки к линейному на протяжении нескольких дней после облучения, приобретая в последующий период времени более нелинейный характер со слабым насыщением. Эти особенности показаны на **рис. 2** для параметров $\Delta\tau_{\max}$ и $h\nu_{\max}$ для образцов ХСП состава As_2S_3 и $(As_2S_3)_{0,7}(Sb_2S_3)_{0,3}$.

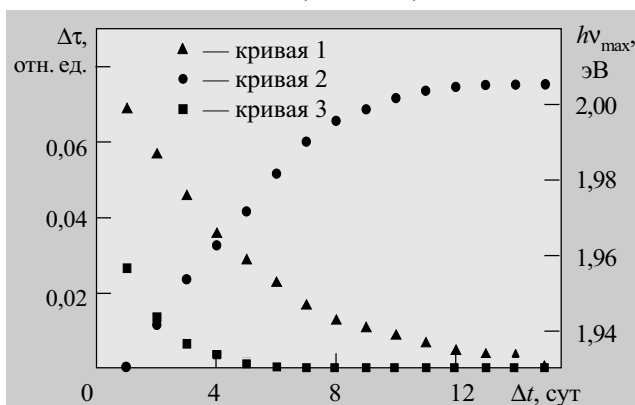


Рис. 2. Временные зависимости величин $\Delta\tau_{\max}$ (1, 3) и $h\nu_{\max}$ (2) в ХСП состава As_2S_3 (1, 2) и $(As_2S_3)_{0,7}(Sb_2S_3)_{0,3}$ (3)

Как было показано нами ранее, одно из возможных объяснений наблюдаемого эффекта ЭИД — наличие в структурном каркасе облученных ХСП оборванных химических связей или, другими словами, специфических недокоординированных структурных дефектов (недокоординированных атомов) [6]. Поскольку процесс разрыва связей в ХСП носит гомолитический характер, т. е. электроны, изначально формирующие ковалентную связь, после ее разрыва сосредотачиваются на одном из атомов [7, с. 194], то при этом не образуется неспаренных спинов, а созданные дефекты представляют собой, по существу, пары противоположно заряженных недокоординированных атомов. Такие топологические дефекты проявляются в матрице стекла благодаря пороговому смещению ковалентно-увязанных атомов [8]. Они преимущественно ориентируются вдоль направления потока электронов, и, в конечном итоге, их можно рассматривать как ориентированные электрические диполи, вызывающие эффект ЭИД.

С использованием метода ИК-спектроскопии было установлено, что для образцов ХСП состава As_2S_3 такими недокоординированными парами атомов являются (As_2^+, S_1^-) , (As_2^-, As_2^+) и (S_1^-, S_1^+) [3, 4].

Заряд дефекта обозначен верхним индексом, а число ближайших соседей — нижним.

Отметим, что с увеличением концентрации атомов Sb в исследуемой системе ХСП новые типы топологических дефектов не образуются вследствие низкого энергетического барьера соответствующих им метастабильных состояний [9], а концентрация вышеуказанных дефектов уменьшается благодаря увеличению количества атомов Sb. Данные дефекты нестабильны, они аннигилируют при комнатной температуре на протяжении нескольких дней (в Sb_2S_3 -обогащенных стеклах этот процесс короче) после электронного облучения (рис. 2).

Скорость аннигиляции дефектов, вызывающих ЭИД, dn/dt (количественное значение ЭИД пропорционально концентрации вышеуказанных дефектных пар n) выражается, в самом общем случае, степенной зависимостью от концентрации дефектов n от времени t :

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda n^\alpha t^\beta, \quad (2)$$

где α и β — показатели степени ($\alpha > 0$, $0 < \beta < 1$), а λ — некоторая константа, характеризующая материал [1].

По существу, уравнение (2) описывает убывающую кинетику деградации, выраженную изменением контролируемого параметра k . Как было показано в [1], существует не менее 5 типов релаксационных функций (РФ), которые отвечают частичным решениям уравнения (2) в зависимости от значений параметров α и β и удовлетворяют граничным условиям наблюдения эффекта ЭИД:

$$\begin{cases} t \rightarrow 0 \Rightarrow n \rightarrow n_0 = \text{const}; \\ t \rightarrow \infty \Rightarrow n \rightarrow 0. \end{cases} \quad (3)$$

Анализируя эти РФ, мы пришли к выводу, что наиболее вероятными РФ для описания кинетики затухания эффекта ЭИД в исследуемых ХСП являются РФ, представленные в **таблице**.

Численные значения err и подгоночных параметров различных РФ, описывающих кинетику деградации ЭИД в ХСП квазибинарной системы $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$

x	Мономолекулярная РФ		Бимолекулярная РФ		Дроано-экспоненциальная РФ		
	$\kappa = \kappa_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$		$\kappa = \frac{\kappa_0}{1 + \frac{t}{\tau}}$		$\kappa = \kappa_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^r}$		
	τ	err	τ	err	τ	r	err
0,7	1,37	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,002	$2,9 \cdot 10^{-4}$	1,77	0,27	$1,2 \cdot 10^{-5}$
0,8	2,55	$1,72 \cdot 10^{-4}$	0,30	$5,5 \cdot 10^{-4}$	2,89	0,15	$1,6 \cdot 10^{-4}$
0,9	3,16	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,47	$1,3 \cdot 10^{-3}$	3,48	0,11	$5,9 \cdot 10^{-5}$
1,0	4,26	$5,22 \cdot 10^{-4}$	0,97	$5,8 \cdot 10^{-3}$	5,10	0,28	$2,4 \cdot 10^{-4}$
	$err_{av} = 2,0 \cdot 10^{-4}$		$err_{av} = 20,0 \cdot 10^{-4}$		$err_{av} = 1,2 \cdot 10^{-4}$		

err — среднее квадратическое отклонение РФ от экспериментально полученных значений

Было установлено, что для описания исследуемого процесса наиболее приемлема мономолекулярная РФ, т. к. в этом случае довольно низкое значение err_{av} (около $2,0 \cdot 10^{-4}$) достигается при изменении только одного подгоночного параметра τ . Что касается дробно-экспоненциальной РФ, то достаточно малые значения err не принимаются нами во внимание по двум причинам: во-первых, данная РФ хорошо описывает почти все деградационные процессы в топологически разупорядоченных твердых телах и, во-вторых, она содержит дополнительный подгоночный параметр r .

Таким образом, мы получили еще одно дополнительное подтверждение природы электронно-индуцируемого дихроизма в исследованных халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Так как топологические дефекты, вызывающие эффект ЭИД в ХСП, являются парами некоординированных атомов типа (As_2^+, S_1^-) , (As_2^-, As_2^+) и (S_1^-, S_1^+) , их аннигиляция связана, очевидно, с восстановлением разорванных химических связей. Этот процесс характеризуется преимущественно одним значением энергии активации вследствие доминирования концентрации гетерополярных ковалентных связей $As-S$, вызывающих эффект ЭИД.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Вакив Н. М., Балицкая В. А., Шпотюк О. И., Буткевич Б. Деградационные превращения в топологически разупорядочен-

ных твердых телах: 1. Математические модели кинетики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2003.— № 4.— С. 61—64.

2. Shhpotyuk O. I., Balitska V. O. Electron-induced dichroism in vitreous As_2S_3 : physical features and microstructural mechanism // Physica Status Solidi.— 1998.— Vol. 165.— P. 295—302.

3. Шпотюк О. И., Балицкая В. А. Физические особенности электронно-индуцированного дихроизма в стеклообразном трисульфиде мышьяка // Физика твердого тела.— 1998.— Т. 40, № 1.— С. 52—56.

4. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника.— М.: Наука.— 1985.

5. Любин В. М., Тихомиров В. К. Фотоиндуцируемый дихроизм в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников // Физика твердого тела.— 1991.— Т. 32, № 6.— С. 1838—1844.

6. Матковский А. О., Убизский С. Б., Шпотюк О. И. Роль атомных смещений в радиационно-стимулированных превращениях халькогенидных стеклообразных полупроводников // Там же.— 1990.— Т. 32, № 6.— С. 1790—1794.

7. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические материалы.— М.: Мир, 1986.

8. Клиньер М. И., Лушчик Ч. Б., Машовец Т. Б. и др. Создание дефектов в твердых телах // Успехи физических наук.— 1985.— Т. 147, № 3.— С. 523—558.

9. Шпотюк О. Й. Вплив гамма-опромінення на спектри оптичного пропускання і мікротвердість склоподібного $As_2S_3-Sb_2S_3$ // Вісник Львівського ун-ту: Проблеми фізики твердого тіла.— 1985.— Вип. 19.— С. 25—31.

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

- Коррекция "силового" размещения компонентов. П. И. Дмитриев, С. В. Зудин, М. С. Лузин, О. Б. Полубасов (Россия, г. С.-Петербург)
- Метод контроля процессов формирования и набора прочности вяжущих сред. Л. М. Зайченко, А. И. Сердюк, В. Д. Фотий, Ю. Ф. Шевчук (Украина, г. Черновцы)
- Инфракрасное излучение полупроводников как экспресс-метод контроля качества полупроводниковых диодов. С. П. Павлюк, Л. В. Ищук, В. М. Кислицын (Украина, г. Киев)
- Система экологического мониторинга степени загрязнения воздуха автомагистралей населенных пунктов выбросами автомобильного транспорта. Г. А. Девятко, С. А. Лацис, В. Я. Подольский, В. В. Закрасняный (Украина, г. Киев)
- Термоэлектрические свойства сплавов системы $TlInTe_2-TlYbTe_2$. М. М. Зарбалиев, Н. Ф. Гахраманов, Н. С. Сардарова, Г. А. Гейдарова (Азербайджан, г. Сумгаит)
- Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма-излучения. А. С. Абызов, В. М. Ажажа, Л. Н. Давыдов, Г. П. Ковтун, В. Е. Кутний, А. В. Рыбка (Украина, г. Харьков)
- Модернизация системы линейной телемеханики "Хортица". С. В. Дубец, Е. Н. Федорченко, В. И. Кузьминов (Украина, г. Запорожье)
- Закономерности деградации светоизлучающих диодов. И. М. Викулин, В. И. Ирха, Б. В. Коробицын, В. Э. Горбачев (Украина, г. Одесса)
- О сбережении окружающей среды в гальванотехнологии. М. Д. Скубилин, А. В. Письменов, Б. А. Гусев (Россия, г. Таганрог)
- Исследование возможности использования фотоприемных устройств в качестве контрольных. Б. М. Ницович, И. В. Докторович, В. Н. Годованюк, В. К. Бутенко, В. Г. Юрьев (Украина, г. Черновцы)
- Деградационные превращения в топологически разупорядоченных твердых телах: 3. Композиционные особенности бимолекулярной кинетики затухания радиационно-оптических свойств халькогенидных стекол. Н. М. Вакив (Украина, г. Львов)



в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции