

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 "Specord M-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 $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ ($\Delta\tau = \tau_{\perp} - \tau_{\parallel}$) — разность 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).

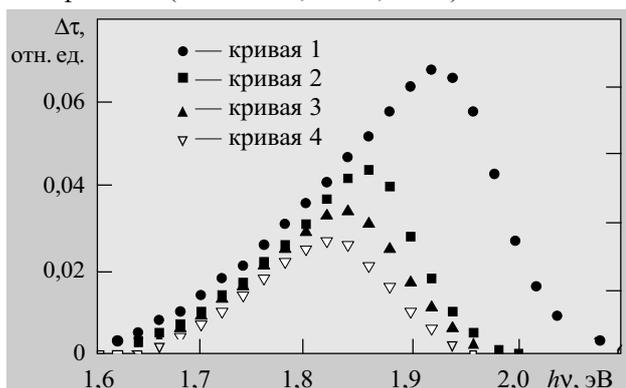


Рис. 1. Спектральные характеристики ЭИД в ХСП системы $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$:
1 — $x=1,0$; 2 — $x=0,9$; 3 — $x=0,8$; 4 — $x=0,7$

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 $(As_2S_3)_{0,7}(Sb_2S_3)_{0,3}$.

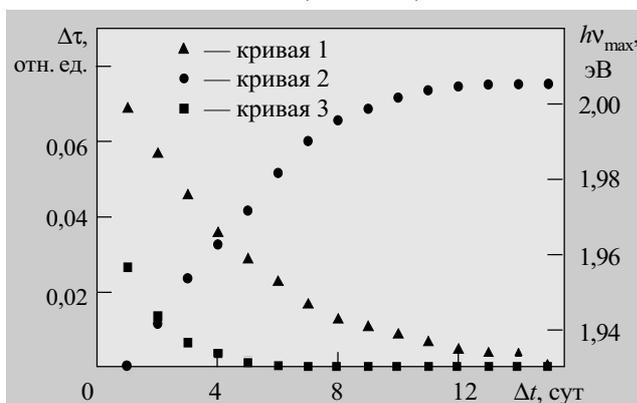


Рис. 2. Временные зависимости величин $\Delta\tau_{max}$ (1, 3) и $h\nu_{max}$ (2) в ХСП состава As_2S_3 (1, 2) и $(As_2S_3)_{0,7}(Sb_2S_3)_{0,3}$ (3)

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 функцией 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		
	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 деградиационные 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. Деградиационные 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., Узбиский 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. Клиггер М. И., Лущик 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)
- Деградиационные 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

- Метод проектирования топологии тонкопленочной микросборки. В. Г. Спирин (Россия, г. Арзамас)
- Выявление скрытых резервов производства методами пассивного статистического моделирования. Ю. А. Долгов (Молдова, г. Тирасполь)
- Разработка базы знаний для диагностики РЭА на основе метода эвристической классификации. В. Е. Трофимов (Украина, г. Одесса)