

К. т. н. Н. М. ВАКИВ

Украина, г. Львов, Научно-производственное предприятие "Карат"
E-mail: vakiv@ipm.lviv.uaДата поступления в редакцию
28.01.2004 г.Оппонент д. ф.-м. н. Д. М. ЗАЯЧУК
(НУ "Львовская политехника", г. Львов)

ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОПОЛОГИЧЕСКИ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ: 3. БИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ХСП

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

Бимолекулярная релаксационная функция (РФ) $M_{\eta}(t)$, выражаемая зависимостью контролируемого релаксационного параметра η от времени t в виде

$$M_{\eta}(t) = \frac{\eta_t - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{-1}, \quad (1)$$

где η_0 — начальная амплитуда релаксационного параметра (при $t=0$);

η_{∞} — конечная амплитуда релаксационного параметра (при $t \rightarrow \infty$);

τ — некоторая постоянная времени, зависящая от материала,

является довольно распространенной для описания кинетики различных деградационных процессов в топологически разупорядоченных твердых телах. Более строго она вводится как решение общего дифференциального уравнения деградации в виде [1—4]

$$\frac{d\eta}{dt} = -\lambda\eta^{\alpha}t^{\beta} \quad (2)$$

при $\alpha=2$ и $\beta=0$, т. е. в условиях независимости скорости изменения релаксационного параметра η от времени, однако, в отличие от мономолекулярной РФ, скорость релаксации $\frac{d\eta}{dt}$ пропорциональна не первой, а второй степени интенсивности η .

Такой характер кинетики характерен для релаксационных процессов, определяемых рекомбинацией специфических дефектных центров противоположной природы — вакансий и атомов-внедрений, электронов и дырок, сверх- и недокоординированных узлов и т. п. В качестве примера можно привести кинетику затухания пострадиационных эффектов в стеклообразных материалах, т. е. временную зависимость изменений их свойств (например, оптического поглощения), индуцированных радиационным воздействием.

Так, в частности, ранее установлено, что под действием высокоэнергетического γ -облучения радионуклида ^{60}Co или ускоренных электронов с энергией свыше 1 МэВ край собственного оптического поглощения халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) сдвигается в длинноволновую область

спектра вследствие соответствующего уменьшения ширины запрещенной псевдощели [5]. Эти изменения нестабильны во времени после прекращения облучения, постепенно угасая в нормальных условиях в течение 2—3 месяцев до некоторого остаточного значения, зависящего, главным образом, от химического состава стекол [2—4]. Такие эффекты принято называть динамическими, в отличие от статических, сохраняющихся в γ -облученных образцах ХСП на протяжении довольно длительного времени (не менее 3—5 лет).

К стандартной бимолекулярной кинетике можно свести также степенную зависимость роста концентрации радиационно-индуцированных дефектов от поглощенной дозы и дробно-экспоненциальную зависимость пострадиационного ослабления затухания в оптических волноводах на основе легированных силикатных стекол [6]. Для этого экспериментально наблюдаемые кинетические кривые рассматриваются как результат совместного вклада нескольких независимых составляющих, каждая из которых отображает вклад определенного типа дефектов. Как известно, бимолекулярная РФ описывает также кинетику затухания фотопроводимости в твердых телах при достаточно низких температурах (модель Вайзера) [7].

Цель настоящей работы — проанализировать композиционные особенности бимолекулярной кинетики затухания радиационно-оптических свойств ХСП стехиометрических и нестехиометрических тернарных систем, определяемых значением среднего координационного числа Z , т. е. количеством ковалентных химических связей на один атом формульной единицы:

$(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ при $x=0,1$ ($Z=2,63$), $x=0,2$ ($Z=2,59$), $x=0,4$ ($Z=2,53$), $x=0,6$ ($Z=2,48$);

$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ при $x=0,1$ ($Z=2,63$), $x=0,2$ ($Z=2,59$), $x=0,3$ ($Z=2,55$), $x=0,4$ ($Z=2,53$);

$(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{1-x}$ при $x=0,1$ ($Z=2,76$), $x=0,2$ ($Z=2,72$), $x=0,4$ ($Z=2,64$), $x=0,8$ ($Z=2,48$).

Для ХСП нестехиометрической системы $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{1-x}$ соответствующие исследования не проводились в силу малости радиационно-индуцированных эффектов.

В качестве дополнительных параметров структурно-химической характеристики исследуемых образцов ХСП использовали величину атомной компактности δ [8, 9]

$$\delta = \frac{\sum_i \mu_i x_i}{V_a} - 1 = -\frac{V_o^\Sigma}{V_a}, \quad (3)$$

а также величину свободного объема V_o^A , приходящегося на один атом стеклообразующего каркаса ХСП.

Здесь x_i , μ_i , ρ_i — атомная доля, атомная масса и плотность i -го элемента стеклообразующего каркаса ХСП, соответственно;

V_a — средний молярный объем, рассчитанный как отношение молярного веса M к экспериментальному значению плотности ρ ХСП;

V_o^Σ — средний свободный объем на один моль вещества —

$$V_o^\Sigma = V_a - \sum_i \frac{\mu_i x_i}{\rho_i}.$$

Эти параметры рассчитывали на основании данных об основных физико-химических свойствах ХСП исследуемых систем, а также их элементарных компонентов [10].

Образцы ХСП облучали γ -квантами в нормальных условиях стационарного радиационного поля, созданного концентрически установленными источниками радионуклида ^{60}Co (средняя энергия — 1,25 МэВ) при суммарных поглощенных дозах, обеспечивающих максимальный эффект длинноволнового сдвига края фундаментального оптического поглощения, т. е. 1—3 МГй. Мощность поглощенной дозы при этом выбиралась на уровне нескольких Гй/с, так что общая длительность процесса радиационной обработки составляла от двух до шести недель.

В качестве контролируемого релаксационного параметра η использовали величину $\Delta\alpha/\alpha_o$, где $\Delta\alpha$ — прирост коэффициента оптического поглощения в результате γ -облучения, а α_o — коэффициент оптического поглощения необлученного образца ХСП. Аналитическое описание пострадиационных деградиационных превращений проводили для максимального значения $\Delta\alpha/\alpha_o$, наблюдаемого в области края фундаментального оптического поглощения, т. е. $\eta = (\Delta\alpha/\alpha_o)_{\text{max}}$.

Поскольку на микроструктурном уровне радиационно-индуцированные изменения оптических свойств ХСП вызваны возникновением специфических дефектов с нарушенной атомной координацией (так называемых пар противоположно заряженных аномально координированных атомов [5]), то, очевидно, именно их концентрацию следует связать с количественным значением контролируемого релаксационного параметра η . Аннигиляция этих дефектов в γ -облученных ХСП после прекращения радиационного воздействия соответствует, собственно говоря, динамической составляющей наблюдаемых изменений.

В таблице приведены значения параметров η_o и τ бимолекулярной РФ, используемой для описания кинетики затухания радиационно-индуцированных оптических свойств исследуемых ХСП.

Как видно, композиционные зависимости параметров бимолекулярной РФ для ХСП стехиометрических систем $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ и $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ носят плавный, монотонный характер. Несмотря на то, что

Значения параметров η_o и τ бимолекулярной РФ

Параметры структурно-химической характеристики ХСП				Параметры бимолекулярной РФ	
x	Z	$\delta, \%$	$V_o^A, \text{\AA}^3$	$\eta_o, \text{отн.ед.}$	$\tau, \text{сут}$
$(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$					
0,1	2,63	-11,4	3,16	0,36	112,7
0,2	2,59	-7,4	1,96	0,39	94,3
0,4	2,53	-6,7	1,73	0,43	73,7
0,6	2,48	-6,6	1,72	0,47	39,0
$(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{1-x}$					
0,1	2,76	-7,4	1,97	0,54	20,0
0,2	2,72	-8,8	2,35	0,59	34,1
0,4	2,64	-9,2	2,46	0,43	54,1
0,8	2,48	-6,8	1,76	0,30	23,4
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$					
0,1	2,63	-8,78	2,42	0,72	197,5
0,2	2,59	-6,94	1,91	0,42	130,5
0,3	2,55	-4,70	1,28	0,28	126,6
0,4	2,53	-3,54	0,96	0,09	72,1

начальная амплитуда релаксационного параметра η_o увеличивается по мере возрастания Z для стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ и уменьшается для стекол $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, постоянная времени τ при этом уменьшается в обоих случаях.

В то же время для ХСП нестехиометрической системы $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ наблюдается несколько иная картина, а именно, по мере нарастания пространственной размерности или среднего координационного числа Z стеклообразующей матрицы, в частности, при переходе от $2D$ - ($Z < 2,67$) до $3D$ -составов ($Z > 2,67$), параметры РФ претерпевают ряд аномалий в точке предполагаемого фазового перехода $Z=2,67$. Так, например, в этой точке для постоянной времени τ наблюдается резкий максимум, в то время как для начальной амплитуды релаксационного параметра η_o этот максимум менее выражен. Иными словами, в точке фазового перехода $Z=2,67$ наблюдается аномальное поведение параметров бимолекулярной РФ, описывающей пострадиационные эффекты в ХСП, подобно тому, как это характерно и для целого ряда других их физико-химических свойств [11—15]. Проанализируем эту особенность ХСП более детально.

Как известно, в топологически-разупорядоченных твердых телах, в т. ч. и в ХСП, существует возможность стабилизации структурного каркаса различной размерности — $1D$ (цепочечный или одномерный), $2D$ (слоистый или двухмерный) и $3D$ (пространственно-разветвленный или трехмерный) [16]. Поэтому эффекты химического состава и стехиометрии в ХСП нередко проявляются именно через размерность стеклообразующей матрицы. Другими словами, при изменении состава ХСП возможны некоторые фазовые переходы химического или структурно-топологического происхождения.

Один из таких переходов — структурный фазовый переход $1D \rightarrow 2D$ — наблюдается при $Z=2,4$ (его еще часто называют механическим «floppy-to-rigid» фазовым переходом второго рода) [17, 18]. Он соответствует переходу от цепочечного строения к такому размещению атомов в стеклообразующем каркасе ХСП, при котором достигается его максимальная

жесткость. Предполагается, что в этом случае среднее количество ограничений по механическим степеням свободы на один атом системы приближается к 3. Когда в атомной системе существует меньшее число ограничений — она недокоординирована, а когда большее — перекоординирована.

Данный подход К. Танака попытался применить к более сложному в структурном отношении ХСП, обладающим смешанным $2D$ — $3D$ -типом структуры [19]. В частности, допускалось, что при $Z < 2,67$ существует квазислоистая $2D$ -структура стекла, которая при $Z > 2,67$ жестко фиксируется и переходит в трехмерную $3D$ -сетку. Однако версия о топологическом характере фазового перехода в точке $Z = 2,67$, аналогичного по своему происхождению $1D$ — $2D$ механическому «floppy-to-rigid» фазовому переходу при $Z = 2,4$, была впоследствии признана ошибочной [20].

Таким образом, несмотря на многочисленные экспериментальные доказательства концентрационных аномалий физико-химических свойств ХСП в окрестности вышеуказанной «магической» точки $Z = 2,67$ [11—15], природа соответствующего фазового перехода все еще до конца не выяснена. Как возможному альтернативному объяснению одни авторы отдают предпочтение химическому происхождению данной аномалии, связывая ее с образованием соответствующих халькогенсодержащих соединений атомов четвертой группы Периодической системы в структуре многокомпонентных ХСП [14, 15], другие же допускают возможность фазового или микрофазового расслоения в этой точке [21].

Хорошо известно, что основными структурными единицами, образующими ХСП тернарных систем $As-S-Ge$ и $Sb-S-Ge$, являются квазидвухразмерные ($2D$) пирамидальные комплексы $AsS_{3/2}$ или $SbS_{3/2}$, а также пространственно-разветвленные ($3D$) тетраэдрические комплексы $GeS_{4/2}$ [10]. При вариации химического состава ХСП в пределах обеих систем среднее координационное число Z изменяется от 2,4 до 2,67, т. е. область исследуемых составов лежит вне возможных фазовых переходов $1D$ — $2D$ или $2D$ — $3D$. Высокая насыщенность ковалентных химических связей пирамид $SbS_{3/2}$ ослабляет эффекты радиационного дефектообразования в ХСП системы $(Sb_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$, в то время как в системе $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ обе составляющие (As - и Ge -содержащие) чувствительны к γ -облучению.

Этим и обусловлена существенная разница в характере композиционной зависимости параметра η_0 для стекол $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ и $(Sb_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ при сохранении общей тенденции изменения постоянной времени τ (см. табл.). Другими словами, продолжительность динамической составляющей радиационно-оптических свойств ХСП указанных систем увеличивается по мере повышения пространственной размерности стеклообразующего каркаса или среднего координационного числа Z , несмотря на амплитуду наблюдаемых изменений.

Необходимо также отметить, что монотонный характер изменения параметров бимолекулярной РФ, описывающей пострадиационные эффекты в исследуемых ХСП стехиометрических тернарных систем

$As_2S_3-GeS_2$ и $Sb_2S_3-GeS_2$, соответствует монотонному характеру композиционных зависимостей атомной компактности δ и свободного объема, приходящегося на один атом стеклообразующего каркаса, V_o^A . В отношении абсолютного значения постоянной времени обращает на себя внимание факт более высоких τ в Sb -содержащих ХСП по сравнению с As -содержащими, хотя величины атомной компактности δ и свободного объема V_o^A для этих стекол находятся в ином соотношении (см. табл.).

Следовательно, продолжительность релаксационного процесса затухания радиационно-оптических свойств ХСП определяется не только характером построения стеклообразующего каркаса, но также и природой соответствующих атомов, формирующих этот каркас. Металлизация химических связей ХСП за счет замены атомов As атомами Sb в пределах рассматриваемых псевдобинарных разрезов замедляет длительность процесса установления конечного структурного состояния, модифицированного высокоэнергетическим радиационным воздействием.

При переходе через точку предполагаемого $2D$ — $3D$ фазового перехода $Z = 2,67$ в пределах нестехиометрической тернарной системы $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$ характер наблюдаемых процессов существенно изменяется. Минимальная компактность δ стеклообразующего каркаса при максимальном значении атомного объема V_o^A в этой точке [22] способствует более длительному течению пострадиационных релаксационных процессов, что, в свою очередь, отражается в увеличении постоянной времени τ (см. табл.). Сама же величина радиационно-индуцированных изменений, будучи зависимой от концентрации созданных координационных дефектов, при этом увеличивается, достигая максимума в этой же области составов ХСП.

Композиционной немонотонности параметров бимолекулярной РФ способствует также аномальный характер распределения ковалентных химических связей ХСП в пределах нестехиометрической тернарной системы $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$ [23].

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Вакив Н. М., Балицкая В. А., Шпотюк О. И., Буткевич Б. Деградиационные превращения в топологически разупорядоченных твердых телах: 1. Математические модели кинетики // ТКЭА. — 2003. — № 4. — С. 61—64.
2. Балицкая В. О., Буткевич Б., Вакив М. М., Шпотюк О. И. Релаксация радиационно-индуцированного поглощения в стеклообразных полупроводниках на основе сульфидов мышьяка и германия // Вестн. нац. ун-та «Львовская политехника». — 2000. — № 393. — С. 144—152.
3. Вакив Н. М. Моделирование деградации радиационно-оптических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников // ТКЭА. — 2000. — № 5—6. — С. 52—57.
4. Balitska V., Filipecki J., Shpotyuk O. et al. Dynamic radiation-induced effects in chalcogenide vitreous compounds // J. Non-Cryst. Solids. — 2001. — Vol. 287. — P. 216—221.
5. Shpotyuk O. I., Golovchak R. Ya., Kovalskiy A. P. et al. Radiation optical effects in $As_2S_3-GeS_2$ semiconducting glasses // Phys. Chem. Glasses. — 2001. — Vol. 42, N 2. — P. 95—98.
6. Griscom D. L., Gingerich M. E., Friebele E. J. Radiation-induced defects in glasses: origin of power-law dependences of concentration on dose // Phys. Rev. Letters. — 1993. — Vol. 71, N 7. — P. 1019—1022.

7. Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски.— М.: Мир, 1982.

8. Chapnik I. Atomic volume and semiconducting properties in pnictides and chalcogenides of non-transition elements // J. Mat. Sci. Lett.— 1977.— N 12.— P. 422—425.

9. Тетерис Я. А., Рейнфельде М. Я. Объем грам-атома и фотоиндуцированные изменения оптических свойств образцов системы As-Se // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.— 1986.— Т. 22, № 4.— С. 584—586.

10. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела.— М.: Мир, 1986.

11. Skordeva E., Arsova D. A topological phase transition in ternary chalcogenide films // J. Non-Cryst. Solids.— 1995.— Vol. 192—193.— P. 665—668.

12. Savova E., Skordeva E., Vateva E. The topological phase transition in some Ge—Sb—S glasses and thin films // J. Phys. Chem. Solids.— 1994.— Vol. 55, N 7.— P. 575—578.

13. Arsova D., Skordeva E., Vateva E. Topological threshold in $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$ glasses and thin films // Solid State Commun.— 1994.— Vol. 90, N 5.— P. 299—302.

14. Tichy L., Ticha H. On the chemical threshold in chalcogenide glasses // Mat. Letters.— 1994.— Vol. 21.— P. 313—319.

15. Tichy L., Ticha H. Is the chemical threshold in certain chalcogenide glasses responsible for the threshold at the mean

coordination number of approximately 2.7? // Phil. Mag. B.— 1999.— Vol. 79, N 2.— P. 373—380.

16. Zallen R. The physics of amorphous solids.— John Wiley and Sons. Inc., 1983.

17. Phillips J. C. Topology of covalent non-crystalline solids I: short-range order in chalcogenide alloys // J. Non-Cryst. Solids.— 1979.— Vol. 34.— P. 153—181.

18. Thorpe M., Cai J. Mechanical and vibrational properties of network structures // J. Non-Cryst. Solids.— 1989.— Vol. 114, N 1.— P. 19—24.

19. Tanaka K. Structure phase transitions in chalcogenide glasses // Phys. Rev. B.— 1989.— Vol. 39, N 2.— P. 1270—1279.

20. Thorpe M. F., Jacobs D. J., Djordjevic B. R. The structure and rigidity of network glasses / In: Insulating and Semiconducting Glasses / Ed. P. Boolchand.— Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2000.— P. 95—145.

21. Boolchand P., Grothaus J., Tenhaver M. et al. Structure of GeS glass: spectroscopic evidence for broken chemical order // Phys. Rev. B.— 1986.— Vol. 33, N 8.— P. 5421—5434.

22. Shpotyuk O. I., Kovalskiy A. P., Skordeva E. et al. Effect of gamma-irradiation on the optical properties of $Ge_xAs_{40-x}S_{60}$ glasses // Physica B: Condens. Matter.— 1999.— Vol. 271.— P. 242—247.

23. Arsova D. Bond arrangement and optical band band in $Ge_xAs_{40-x}S(Se)_{60}$ glasses and thin films // J. Phys. Chem. Solids.— 1996.— Vol. 57, N 9.— P. 1279—1283.

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ

Харрус П. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБЫ И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ XXI ВЕКА.— М.: Техносфера, 2003.— 400 с.

Первая монография по углеродным нанотрубам. Интересна химикам, физикам, материаловедам и инженерам, работающим с углеродными материалами и фуллеренами.

Книга является прекрасным введением в новый мир нанотрубных структур, написана в ясной и сжатой форме с представлением богатого иллюстративного материала. В монографии рассмотрены методы приготовления, механизмы роста, технология и физика структур, нанокапсулы и трубы-нанотесты; механические свойства углеродных нанотруб, искривленные кристаллы, неорганические фуллерены и наностержни, углеродные луковички и сфероидальный углерод, перспективные направления исследований в данной области.

Редактор перевода добавил к каждой главе результаты основных работ за последние три года, особенно касающихся применений в электронике и новых методов приготовления структур.



в портфеле редакции

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

- Некоторые аспекты применения термоэлектрических пленочных сенсоров. *Н. В. Капитанов, А. И. Копыл, С. И. Кособуцкий, В. В. Разиньков, А. И. Середюк* (Украина, г. Черновцы)
- Оценка производственных погрешностей тонкопленочных элементов. *В. Г. Спириин* (Россия, г. Арзамас)
- Приемник импульсной радиолокационной станции с модуляционной обработкой сигнала. *А. Г. Сорочан* (Украина, г. Донецк)
- Координатно-чувствительный фотоэлектромагнитный детектор ИК-излучения на основе HgCdTe. *О. А. Боднарук, Е. Д. Громко, А. В. Марков, С. Э. Остапов, И. М. Раренко, А. Г. Швеиц* (Украина, г. Черновцы)
- Компьютерное моделирование флуктуационных преобразований в полупроводниковых барьерах. *А. Г. Головки* (Украина, г. Херсон)



- Особенности технологии термоэлектрических модулей Пельтье повышенной надежности. *А. А. Ащеулов, Ю. Г. Добровольский, И. С. Романюк* (Украина, г. Черновцы)
- Спутниковая распределительная сеть информационного обеспечения как составляющая Национальной системы спутниковой связи. *И. В. Горбач, А. А. Макаров* (Украина, г. Киев)
- Проницаемые термоэлектрические охладители из ФГМ. *Л. Н. Вихор, Р. Г. Черкез* (Украина, г. Черновцы)

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