

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

Украина, г. Львов, Научно-производственное предприятие
"Карат"; Польша, Варшавский технологический университет
E-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
20.05 2003 г.

Оппонент д. ф.-м. н. С. Б. УБИЗСКИЙ
("Львівська політехніка", г. Львов)

ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОПОЛОГИЧЕСКИ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ: 1. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ

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

Характерной чертой развития электроники в последнее десятилетие является отчетливо выраженная тенденция к расширению ее номенклатурно-элементной базы за счет разработки приборов и компонентов, использующих принципиально новые физические явления, в частности, т. н. микро- и наноразмерные эффекты. Поэтому проблема поиска и создания материалов электронной техники с уникальными функциональными свойствами приобретает сегодня особую актуальность.

Анализ основных тенденций развития ведущих электронных фирм мира свидетельствует о том, что, наряду с традиционными кристаллическими материалами, все большее значение приобретают неупорядоченные твердые тела, характеризующиеся полным отсутствием трансляционной симметрии [1—3]. Даже при сохранении идеальной кристаллографической симметрии в пространственном размещении узлов структурной матрицы (кристаллографически-упорядоченная сетка узлов) неупорядоченность может проявиться за счет нарушений периодичности в заполнении этих узлов атомами или даже целыми их комплексами (химическая неупорядоченность), в ориентации электронных спинов (спиновая неупорядоченность), в локальном положении атомов в соответствующие моменты времени в условиях тепловых флуктуаций (термическая неупорядоченность) [1].

Особое место среди неупорядоченных материалов занимают топологически-неупорядоченные твердые тела, неупорядоченность которых проявляется на уровне топологии их атомной подсистемы, т. е. пространственного (геометрического) размещения определенных структурных комплексов (атомов, атомных блоков, молекул, микрокристаллических кластеров и т. п.). Структура топологически-неупорядоченных материалов, вообще говоря, не описывается кристаллографической сеткой узлов, а определяется взаимным положением материальных частиц в пространстве.

Топологическая неупорядоченность может быть выражена на разных уровнях атомной структуры твердотельных объектов (при условии частичного со-

хранения элементов упорядочения), но наиболее типичной является наноразмерная или микроразмерная топологическая неупорядоченность. Первая из них проявляется за счет аперидичности в размещении атомов или небольших атомных блоков (общие размеры которых, как правило, не превышают размеров области ближнего порядка — $\sim 10 \text{ \AA}$, т. е. 3—4 координационных сферы), вторая — за счет более объемных структурных групп типа кристаллитов, микрокристаллитных зерен, включений инородных фаз и т. п. (эти элементы структуры могут достигать нескольких мкм в зависимости от типа твердотельного объекта).

К твердым телам с наноразмерной топологической неупорядоченностью принадлежат, прежде всего, халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) — неорганические полимеры с полностью насыщенными ковалентными химическими связями и статистически равномерным распределением структурных стеклообразующих комплексов, неупорядоченность которых выражена, прежде всего, в девиации длин и углов ковалентных химических связей [1—3]. Даже если угловые и линейные параметры в пределах определенных структурных элементов ХСП (т. н. структурных единиц) изменяются очень слабо или вообще остаются постоянными (обеспечивая тем самым сохранение ближнего порядка, ответственного за полупроводниковые свойства этих стекол), они чрезвычайно сложным образом переплетаются между собой в пространстве, приводя, в конечном итоге, к полной потере трансляционной симметрии целостного объекта. Тем не менее, несмотря на топологическую разупорядоченность, ХСП в то же время могут быть химически упорядоченными, если их атомная структура описывается т. н. моделью химически-упорядоченной ковалентной сетки с учетом энергий диссоциации отдельных связей [2, 3].

Микроразмерная топологическая неупорядоченность присуща, прежде всего, керамическим или мелкозерненным порошковым материалам, микроструктура которых сформирована достаточно сложным переплетением кристаллитных зерен, межзеренных границ и внутренних пор. В результате пространственного сочетания этих элементов происходит потеря трансляционной симметрии в масштабе целостного керамического массива, несмотря на то, что отдельные зерна могут сохранять свою кристаллографическую симметрию, как это и наблюдается, напри-

Таблица 1

Дифференциальные уравнения и соответствующие им граничные условия, описывающие убывающую и нарастающую кинетику деградации

Убывающая кинетика деградации	Нарастающая кинетика деградации
$\frac{d\eta}{dt} = -\lambda\eta^{\alpha}t^{\beta}$	$\frac{d\eta}{dt} = \lambda(1-\eta)^{\alpha}t^{\beta}$
$\begin{cases} t \rightarrow 0 \Rightarrow \eta \rightarrow \eta_0 \\ t \rightarrow \infty \Rightarrow \eta \rightarrow 0 \end{cases}$	$\begin{cases} t \rightarrow 0 \Rightarrow \eta \rightarrow 0 \\ t \rightarrow \infty \Rightarrow \eta \rightarrow \eta_0 \end{cases}$
$M_{\eta}(t) = \frac{\eta_t - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}}$	$N_{\eta}(t) = 1 - M_{\eta}(t)$

мер, в манганитной шпинельной керамике (МШК) с терморезисторными свойствами [4].

В настоящей работе в качестве типичных модельных объектов для изучения термоиндуцированных деградационных превращений выбраны ХСП (стекла с наноразмерной топологической неупорядоченностью) и МШК (керамические материалы с микроразмерной топологической неупорядоченностью).

Главная черта, присущая топологически-неупорядоченным твердым телам, независимо от их природы, — метастабильность, т. е. наличие более или менее выраженных временно- и температурно-зависимых процессов структурной релаксации, понижающих суммарную свободную энергию термодинамической системы. Такого рода процессы принято называть деградационными или просто деградацией. Другими словами, деградация — это потеря того или иного свойства материала (монотонно-возрастающее или убывающее изменение величины контролируемого параметра) в результате его постепенного и довольно плавного перехода в термодинамически более равновесное структурное состояние.

По отношению к топологически-неупорядоченным объектам метастабильность имеет и свое технологическое происхождение, поскольку все известные виды этих твердых тел получают путем „замораживания“ высокотемпературного разупорядоченного состояния со свойственными ему структурными дефектами (медленное охлаждение приводит систему в состояние термодинамического равновесия с образованием энергетически наиболее выгодного объекта — монокристалла).

С точки зрения аналитического описания деградационных превращений ситуация осложняется еще и тем фактом, что топологически-неупорядоченные функциональные материалы, реально используемые для создания электронных приборов, часто поддаются целенаправленным или неконтролируемым внешним воздействиям температурных и радиационных полей, климатических факторов, механических нагрузок, электромагнитных излучений и т. п., которые не всегда способствуют достижению равновесия. Это происходит как в процессе длительной эксплуатации (старение), так и на этапе дополнительной обработки материала с целью достижения оптимальных свойств (модификация). Так, например, известно, что фото- и радиационно-наведенные дефекты в структуре некоторых стекол могут быть причиной релаксационных изменений, вызывая паразитные эффекты неконтролируемого дрейфа их эксплуатационных параметров [5].

Вот почему установить физические закономерности и раскрыть внутренние механизмы деградационных превращений в топологически-неупорядоченных твердых телах — это значит, по существу, решить чрезвычайно важную народнохозяйственную задачу создания функциональных материалов электронной техники с наперед заданными и стабильными эксплуатационными свойствами.

Как правило, деградационный временной «дрейф» того или иного контролируемого параметра η , т. е. скорость изменения этого параметра в процессе деградационного теста $\frac{d\eta}{dt}$, описывается дифференциальным уравнением в форме степенной зависимости от времени t и, естественно, самого значения контролируемого параметра η [6—8]. Дифференциальные уравнения для случая монотонно убывающей и нарастающей кинетики деградации, а также соответствующие им граничные условия представлены в табл. 1. Аналитически кинетика деградации описывается так называемой релаксационной функцией (РФ), т. е. нормированной математической функцией $M_{\eta}(t)$ или $N_{\eta}(t) = 1 - M_{\eta}(t)$, содержащей точное решение вышеуказанных дифференциальных уравнений $\eta(t)$.

Тип РФ определяется численными значениями параметров α и β в исходном дифференциальном уравнении (см. табл. 1). Нетрудно показать, что в зависимости от значений этих параметров существует пять типичных РФ, удовлетворяющих соответствующим граничным условиям [6—8]. Они приведены в табл. 2 для случая убывающей деградационной кинетики. Проанализируем каждую из этих РФ.

Если $\alpha=1$ и $\beta=0$, то кинетика деградации описывается так называемой мономолекулярной РФ 1 в виде простой экспоненциальной зависимости от времени t . Такое поведение характерно для термоиндуцированных процессов, определяющихся одним более или менее выраженным значением активационной энергии или постоянной времени τ . Иногда экспериментально наблюдаемая кинетика деградации обусловлена одновременным вкладом нескольких элементарных деградационных процессов, каждый из которых является экспоненциальным. В этом случае суммарный деградационный процесс описывается линейной комбинацией отдельных РФ.

Если деградация вызвана рекомбинацией специфических центров в виде дефектных пар (например, электронов и дырок, вакансий и межузельных включений и т. п.), то наблюдаемая кинетика дрейфа контролируемого параметра определяется бимолекулярной РФ 2, получаемой при $\alpha=2$ и $\beta=0$ [9].

Оба вышеуказанных случая соответствуют деградационным превращениям, для которых скорость изменения контролируемого параметра $\frac{d\eta}{dt}$ не зависит от времени t ($\beta=0$), а определяется исключительно значением η . В общем, кинетика этой категории процессов соответствует РФ 3 — частично обобщенной РФ, получаемой для произвольного значения параметра α ($\alpha \neq 0$). Необходимо отметить, что эта РФ, содержащая дополнительный подгоночный параметр (показатель степени k), часто используется для описания экспериментально наблюдаемых временных зависимостей послерадиационных эффектов затухания в некоторых оксидных стеклах, включающих несколько независимых элементарных процессов деградации, описываемых простой бимолекулярной РФ 2 [9].

Если скорость изменения контролируемого параметра в процессе деградации $\frac{d\eta}{dt}$ зависит от времени t , т. е. параметр $\beta \neq 0$, то для описания такой кинетики используются РФ 4 или РФ 5 (см. табл. 2).

Релаксационные функции $M_{\eta}(t)$ для аналитического описания убывающей деградационной кинетики

Тип РФ и значения параметров α и β	Аналитический вид РФ	Постоянная времени	Условия существования РФ
РФ 1 (мономолекулярная): $\alpha=1, \beta=0$	$M_{\eta}(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}$	$\tau = \frac{1}{\lambda}$	
РФ 2 (бимолекулярная): $\alpha=2, \beta=0$	$M_{\eta}(t) = \left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{-1}$	$\tau = \frac{1}{\lambda}$	
РФ 3 (частично обобщенная): $\alpha \neq 0, \beta=0$	$M_{\eta}(t) = \left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{-\kappa}$	$\tau = \frac{1}{\lambda(\alpha-1)}$	$\kappa = \frac{1}{\alpha-1}, \alpha \neq 1$
РФ 4 (протяженно-экспоненциальная): $\alpha=1, \beta \neq 0$	$M_{\eta}(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\kappa}\right]$	$\tau = \frac{1+\beta}{\lambda}$	$\kappa = 1+\beta, \beta \neq -1$
РФ 5 (полностью обобщенная): $\alpha \neq 0, \beta \neq 0$	$M_{\eta}(t) = \left(1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\kappa}\right)^{-r}$	$\tau = \left(\frac{1+\beta}{\lambda(\alpha-1)}\right)^{\frac{1}{1+\beta}}$	$\kappa = 1+\beta, r = \frac{1}{\alpha-1},$ $\alpha \neq 1, \beta \neq -1$

В первом случае при $\alpha=1$ наблюдаемая неэкспоненциальность в деградационной кинетике может быть интерпретирована в представлении об определенном расширенном распределении релаксационных времен. Эта ситуация свойственна, в частности, дисперсионным твердотельным системам, которые характеризуются непрерывным набором элементарных релаксационных (деградационных) процессов, каждый из которых описывается квазиэкспоненциальной кинетикой. Однако суммарный деградационный процесс для таких систем отнюдь не задается взвешенной суммой ряда простых экспоненциальных функций, а определяется, по существу, неэкспоненциальной или расширенно-экспоненциальной РФ 4 (иногда ее еще называют дробно-экспоненциальной РФ, поскольку показатель экспоненты соответствует условию $0 < \kappa < 1$ [10]).

Эта РФ была впервые введена более 150 лет назад (еще в 1847 году) Кольраушем (Kohlrausch R.) для феноменологического описания кинетики стекания остаточного электрического заряда, накопленного на лейденской банке [11]. В топологически-неупорядоченных твердых телах принято разделять две группы кооперативных процессов, механизмы которых соответствуют этой РФ [9, 10]. Первая группа включает модели диффузионно-контролируемых реакций, в которых используются представления о дисперсионном транспорте в неупорядоченных средах, а вторая — модели иерархически ограниченной динамики стекательной релаксации, приводящей к взаимокоррелируемым релаксационным процессам, содержащим несколько последовательных этапов. Прекрасные обзоры микроструктурных механизмов релаксационных процессов, описываемых дробно-экспоненциальной РФ 4, даны в [11—14]. Следует отметить, что эта РФ является наиболее подходящей для аналитического описания механической, структурной и электрической кинетики релаксации в различных твердотельных дисперсионных системах [13].

Полное решение дифференциального уравнения деградации получается в случае произвольных значений параметров α и β . Кинетика такого рода процессов соответствует полностью обобщенной РФ 5, содержащей 2 дополнительных подгоночных параметра — κ и r , помимо постоянной времени τ . Условия существования этой РФ исключают также значения $\alpha=1$ и $\beta=-1$. Полностью обобщенная РФ 5 редко используется для моделирования кинетики экспериментально наблюдаемой деградации, поскольку ее происхождение не связывается с каким либо преобладающим механизмом структурных превращений.

С целью адекватного математического описания кинетики экспериментально наблюдаемых деградационных превращений, а также установления их возможного микроструктурного механизма нами разработан пакет компьютерных программ, позволяющий получить наиболее оптимальные РФ из числа представленных в табл. 2 в последовательности уменьшения количества подгоночных параметров. Значения этих параметров τ , κ и r подбирались таким образом, чтобы минимизировать среднее квадратическое отклонение (*err*) экспериментально полученных величин дрейфа от теоретической кривой, соответствующей той или иной РФ. Заключение о возможном механизме деградации выработывалось на основании анализа последовательности РФ, содержащих минимальное число подгоночных параметров (1 или 2, т. е. вариант аппроксимации с помощью полностью обобщенной РФ 5 в учет не принимался).

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Минаев В. С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы. — М.: Металлургия, 1991.
2. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. — М.: Мир, 1986.
3. Бродски М. Аморфные полупроводники. — М.: Мир, 1982.
4. Шефтель И. Терморезисторы. Электропроводность 3d-окислов. — М.: Наука, 1973.

5. Матковский А. О., Сугак Д. Ю., Убизский С. Б. и др. Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники.— Львов: Свит, 1994.

6. Balitska V. O., Shpotyuk O. I., Vakiv M. M. Degradation of electron-induced dichroism in glassy $As_2S_3-Sb_2S_3$ // Ukrainian J. of Physical Optics.— 2000.— N 1.— P. 107—110.

7. Balitska V. O., Butkievich B., Shpotyuk O. I., Vakiv M. M. On the analytical description of ageing kinetics in ceramic manganese-based NTC thermistors // Microelectronics Reliability.— 2002.— Vol. 42.— P. 2003—2007.

8. Balitska V., Shpotyuk O., Vakiv M. Degradation of dynamic radiation-induced effects in chalcogenide vitreous compounds // Inżynieria Materiałowa.— 2001.— Vol. 123, N 4.— P. 89—192.

9. Griscom D. L., Gingerich M. E., Friebele E. J. Radiation-induced defects in glasses: origin of power-law dependences of concentration on dose // Physical Review Letters.— 1993.— Vol. 71, N 7.— P. 1019—1022.

10. Гусаров А. И., Дмитриук А. В., Кононов А. Н., Машков В. А. Долговременная кинетика активационных спектров пост-радиационной релаксации в стеклах // ЖЭТФ.— 1990.— Т. 97, вып. 2.— С. 525—540.

11. Phillips J. C. Stretched exponential relaxation in monomolecular and electronic glasses // Rep. Prog. Phys.— 1996.— Vol. 59.— P. 1133—1207.

12. De Bast J., Gilard P. Variation of the viscosity of glass and relaxation of stresses during stabilization // Physics and Chemistry of Glasses.— 1963.— Vol. 4, N 4.— P. 117—128.

13. Williams G., Watts D. C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function // Trans. Faraday Society.— 1970.— Vol. 66.— P. 80—85.

14. Mazurin O. V. Relaxation phenomena in glass // J. Non-Cryst. Solids.— 1977.— Vol. 25, N 1—3.— P. 130—169.

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ

Ленков С. В., Мокрицкий В. А., Перегудов Д. А., Тариелашвили Г. Т. ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ / Под. ред. В. А. Мокрицкого.— Одесса: Астропринт, 2002.— 300 с.

Монография продолжает серию книг, посвященных современным квантовым и корпускулярным технологиям для материаловедения и полупроводникового приборостроения. В данной книге рассмотрены теоретические основы воздействия ионизирующих излучений на твердое тело. Приведены результаты исследований по управлению процессами жидкофазной эпитаксии и диффузии примесей с помощью быстрых электронов и нейтронов, протонов и гамма-излучений. Рассмотрена стойкость объемных монокристаллов и эпитаксиальных слоев германия, кремния, природных алмазов и алмазоподобных пленок к действию ионизирующих излучений. Результаты подобных исследований послужили основой технологии радиационного управления свойствами таких материалов.

Книга может быть полезна научным и инженерным работникам, аспирантам, занятым проблемами радиационных технологий в полупроводниковом материаловедении и приборостроении.



НОВЫЕ КНИГИ

Ленков С. В., Мокрицкий В. А., Гаркавенко А. С., Зубарев В. В., Завадский В. А. РАДИАЦИОННОЕ УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ОПТО- И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ / Под. ред. В. А. Мокрицкого.— Одесса: Друк, 2003.— 345 с.

Монография завершает серию книг по проблеме «Современные квантовые и корпускулярные технологии». В ней показана возможность радиационного управления свойствами твердых растворов полупроводниковых соединений, высокотемпературных сверхпроводников, толстых пленок функциональных материалов, изделий микроэлектроники, сенсорики, оптоэлектроники ИК-диапазона. Представлены результаты исследований ионной имплантации в сложные полупроводниковые соединения, предложены материалы и способы создания сенсоров ионизирующих излучений, метод исследования космических частиц. Рассмотрены возможность мирного использования ядерной энергии и версия Чернобыльской катастрофы.

Данная монография и вся серия книг могут быть полезны научным работникам и практикам в области лазерных и радиационных технологий, полупроводникового материаловедения и приборостроения, аспирантам и студентам, обучающимся по направлениям «Электроника», «Электронные аппараты», «Радиотехника».

