

УДК 539.216.2

**О.Й. Шпотюк\*\***, **В.О. Балицька\*\***, **М.М. Ваків\*\***, **Р.Я. Головчак\*\***,  
**Т.С. Кавецький\*\***, **А.П. Ковальський\*\*\***, **А.О. Матковський\***

\*Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра напівпровідникової електроніки  
 \*\*Науково-виробниче підприємство “Карат”

**РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНІ ЯВИЩА  
 В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ**  
 (Короткий огляд)

© Шпотюк О.Й., Балицька В.О., Ваків М.М., Головчак Р.Я.,  
 Кавецький Т.С., Ковальський А.П., Матковський А.О., 2002

**O. Shpotyuk, V. Balitska, M. Vakiv, R. Golovchak,**  
**T. Kavetskiy, A. Kovalskiy, A. Matkovskii**

**RADIATION-INDUCED PHENOMENA  
 IN VITREOUS CHALCOGENIDE SEMICONDUCTORS**  
 (short review)

© Shpotyuk O., Balitska V., Vakiv M., Golovchak R.,  
 Kavetskiy T., Kovalskiy A., Matkovskii A., 2002

**Представлено результати дослідження впливу високоенергетичних іонізуючих випромінювань на фізичні властивості халькогенідних склоподібних напівпровідників. Зроблено короткий історичний огляд наукових шкіл з проблеми. Детально проаналізовано радіаційно-індуковані ефекти, спричинені дією  $\gamma$ -квантів. Запропоновано мікроструктурні, топологічні та математичні підходи для пояснення механізмів виникнення та релаксації вказаних явищ.**

**Investigations of the effect of high-energetic ionizing irradiations on physical properties of chalcogenide vitreous semiconductors are presented. Short historical review of scientific teams, working in this field, is made. Radiation-induced effects caused by the influence of  $\gamma$ -quanta are analyzed in details. Microstructural, topological and mathematical approaches to the explanation of the mechanisms of these phenomena appearance and relaxation are proposed.**

**Історичний огляд проблеми**

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН), які являють собою хімічні сполуки атомів халькогену (S, Se, Te) та елементів IV і V груп Періодичної таблиці (As, Ge, Sb, Bi і т.п.), отримані методом охолодження з розплаву, були відкриті в середині 50-х років минулого сторіччя лєнінградськими вченими Н. Горюновою та Б. Коломійцем [1]. Значний інтерес до їх вивчення зумовлений, насамперед, практичним застосуванням в ксерографії, оптичному та голографічному записі інформації, літографії, інфрачервоній оптиці тощо [2–6]. В

основі більшості з цих застосувань лежить чутливість вказаних матеріалів до зовнішніх впливів, зокрема, фотоекспонування, опромінення високоенергетичним гамма-квантами, електронами чи нейтронами, гідростатичний тиск тощо [7–9]. Природа вказаних явищ в ХСН тісно пов'язана з такими факторами, як:

- висока топологічна гнучкість, властива склоподібній сітці з низькою середньою координацією (атоми халькогену в ХСН є двокоординованими);
- порівняно великий внутрішній вільний об'єм;
- специфіка електронних станів, локалізованих зверху валентної зони, спричинена наявністю неподілених електронних  $lp$ -пар.

Метою роботи є аналіз індукованих явищ в ХСН, породжених дією високоенергетичних іонізуючих випромінювань, насамперед гамма-квантів.

Слід відмітити, що на початкових етапах дослідження ХСН було зроблено помилковий висновок про їх нечутливість до радіації. Він базувався на радіаційних тестах для порогових електричних перемикачів на основі ХСН, запропонованих для використання наприкінці 60-х років [10]. Теоретичним підґрунтям для таких тверджень були специфічні особливості побудови структурної сітки скла, а саме існування топологічного та композиційного безладу, завдяки вморожуванню структури розплаву шляхом загартування нижче температури розм'якшення  $T_g$ , та практично повне насичення ковалентних зв'язків, спричинене виконанням відомого правила 8-N (де N – валентність) [11]. При цьому, однак, не було враховано певних композиційних, технологічних та методологічних особливостей, які могли б бути причиною радіаційно-індукованих змін фізичних властивостей ХСН. Так, зокрема, в роботі [10] досліджували виключно ХСН на основі Те, які характеризуються надзвичайно високим ступенем насичення ковалентних хімічних зв'язків, а отже, і низькою дефектоутворювальною здатністю [6]. Крім того, радіаційному тесту були піддані лише тонкі плівки, отримані методом катодного розпилення, у той час як тепер уже відомо [8], що завдяки високій проникаючій здатності іонізуючого випромінювання об'ємні зразки ХСН можуть акумулювати суттєвіші радіаційно-індуковані ефекти (PIE). І, врешті-решт, незважаючи на величезні енергії ( $E \gg 1$  MeV) нейтронних пучків, рентгенівських чи гамма-квантів, що часто супроводжувалося неконтрольованим радіаційним нагріванням, дози опромінення були вибрані без врахування мінімального рівня радіаційної чутливості ХСН.

Приблизно на цей сам період припадає низка робіт наукової школи під керівництвом І.А. Доморяд (Інститут ядерної фізики, Ташкент), які, на жаль, залишились поза увагою широкого загалу вчених за кордоном, хоч і були опубліковані у відкритій науковій періодиці не тільки в межах колишнього СРСР [12–18]. У цих роботах досліджувався вплив  $\gamma$ -квантів джерела  $^{60}\text{Co}$  (середня енергія 1,25 MeV, величина поглинутої дози близько 1 МГр) на механічні властивості (мікротвердість, модуль Юнга, внутрішні напруження, геометричні розміри), фотолюмінісценцію, фотопровідність та розчинність елементарних (Se), бінарних ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) та деяких найпростіших квазібінарних композицій ХСН. Було показано, що спостережувані зміни мають реверсивний характер, а їх характер залежить, переважно, від параметрів опромінення, хімічного складу та особливостей технології виготовлення скла. Серед отриманих результатів слід відмітити також неоднозначне твердження про позитивну роль  $\gamma$ -опромінення у впорядкуванні структурної сітки ХСН та введення оригінального, критерію, що претендує на універсальність, ефективності структурної модифікації (CSME)

$$\text{CSME} = (N_{0s} - N_c) / (N_c(1 - I_c - M)), \quad (1)$$

де  $N_{0s}$  – середня кількість електронів на зовнішніх оболонках атомів;  $N_c$  – середнє координаційне число;  $I_c$  – усереднений коефіцієнт іонності зв'язку;  $M$  – коефіцієнт, що враховує степінь металізації хімічних зв'язків.

Активна робота з вивчення електронно-індукованих ( $E = 1$  MeV, флюєнс  $10^{17}$ – $10^{18}$   $\text{см}^{-2}$ , потужність потоку електронів  $10^{13}$   $\text{см}^{-1}\text{с}^{-1}$ ) змін оптичних та електричних властивостей As- та Ge-містких ХСН проводилася в Казахському державному університеті (Алма-Ата) під керівництвом Ш.Ш. Сарсембінова [19–24]. За допомогою методів ІЧ спектроскопії, ЕПР та позитронної анігіляції вперше було здійснено спробу дослідження мікроструктурних механізмів спостережуваних РІЕ. Зроблено висновок, що електронне опромінення ХСН призводить до розривів хімічних зв'язків та утворення пар дефектних центрів над- та недокоординації, концентрація яких становить у момент опромінення  $\sim 10^{20}$   $\text{см}^{-1}$ , а після припинення його дія поступово зменшується до  $\sim 10^{17}$   $\text{см}^{-1}$ .

Цікаві наукові результати з експериментального підтвердження хімічної взаємодії між внутрішніми структурними фрагментами ХСН та адсорбованими домішками, стимульованої тривалим нейтронним та  $\gamma$ -опроміненням були отримані в Фізико-технічному інституті ім. Йоффе (Л.Ф. Конорова та ін.) [25–28]. Однак, на нашу думку, вибір досліджуваних об'єктів в цьому випадку був дещо хаотичним і не сприяв отриманню систематизованих наукових даних ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , потрібні стекла  $\text{AsGeSe}$  і  $\text{AsGe}_{0.2}\text{Se}$ , додатково леговані  $\text{Cu}$  та  $\text{Pb}$  з високим вмістом неконтрольованих технологічних макронеоднорідностей, дір, напружень, домішок). Серед найважливіших результатів можна виділити відсутність  $\gamma$ -стимульованих змін мікротвердості та густини при низьких температурах у каналі джерела випромінювання.

Подібні висновки щодо радіаційно-індукованих ( $\gamma$ -кванти  $^{60}\text{Co}$ ) домішкових процесів у ХСН, але викликаних набагато меншими поглинутими дозами (не більше 0,34 MeV), і в більш складних ХСН (наприклад,  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50-x}\text{Te}_x$ ) було зроблено в Національному центрі радіаційних досліджень та технології (Каїр, Єгипет) [29–34]. У цих роботах наведені цікаві результати, що стосуються, зокрема, температурної залежності стаціонарної провідності в  $\text{As}_4\text{Se}_2\text{Te}_4$ , опроміненому при температурі, близькій до  $T_g$ , чи  $\gamma$ -індукованої термолюмінесценції в  $\text{Si}_x\text{Te}_{60-x}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ . Автори вважають, що мікроструктурна природа спостережуваних РІЕ пов'язана з специфічними дефектними центрами (різного типу обірваними зв'язками, вакансіями, незв'язаними атомами, закінченнями ланцюгових фрагментів тощо), утвореними завдяки атомним зміщенням під впливом вторинних електронів.

Інші, фрагментарні роботи, що були присвячені вивченню РІЕ в ХСН, стосувалися таких проблем, як:

- електронно-індукована провідність в As-S(Se)-Te [35];
- дослідження  $\gamma$ -індукованих структурних трансформацій в  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$  методом рентгенівської дифракції [36];
- електронно-індукований зсув краю фундаментального оптичного поглинання в  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$  [37];
- термостимульована провідність в  $\gamma$ -опроміненому  $\text{AsS}_{3.5}\text{Te}_{2.0}$  [38];
- нейтронно-індуковані ефекти в  $\text{GeS}_x$  та  $\text{As}_2\text{S}_3$  [39, 40];
- дослідження парамагнітних прообразів радіаційно-індукованих ефектів в ХСН [41–45];
- $\gamma$ -індукована структурна релаксація в аморфному Se [46–48];
- РІЕ в оптичних волокнах на основі ХСН [49, 50].

Окремо слід відмітити дослідження впливу прискорених електронів на фізичні властивості тонких плівок ХСН, що проводяться упродовж багатьох років в Ужгородському національному університеті [51, 52].

На початку 80-х років комплексне та систематичне вивчення РІЕ в ХСН було започатковане у Львівському науково-дослідному інституті матеріалів (нині – НВП “Карат”) [53–59]. Найважливішими серед отриманих результатів є:

- композиційні, дозовані, температурні та спектральні залежності РІЕ для бінарних та тернарних систем;
- ефект радіаційної сенсibiliзації (зростання глибини модуляції оптичних властивостей у повторюваних циклах фотоекспонування-термовідпал після початкової обробки досліджуваних зразків гамма-квантами);
- виявлення селективної радіаційної стійкості (нечутливість до радіаційних впливів після попереднього фотоекспонування);
- спостереження електронно-індукованої анізотропії;
- встановлення фізичної природи та механізму РІЕ в бінарних системах за допомогою методів ІЧ Фур’є-спектроскопії, ЕПР та мас-спектрометрії (спостережувані РІЕ пояснювалися двома взаємопов’язаними процесами: утворенням координаційних топологічних дефектів шляхом переключення хімічних зв’язків та радіаційно-індукованою хімічною взаємодією власних структурних фрагментів ХСН з адсорбованими домішками);
- встановлення фізичної природи та механізму РІЕ в тернарних системах залежно від хімічного складу, стехіометрії, пасиваційної здатності окремих типів атомів, ступеня металізації хімічних зв’язків тощо;
- тополого-математичне моделювання радіаційно-структурних трансформацій;
- дослідження оптимальних умов радіаційної модифікації ХСН;
- обґрунтування застосування ХСН в дозиметрії високоенергетичних іонізуючих випромінювань.

### Методологія дослідження радіаційно-індукованих ефектів

Як відзначалося вище, найбільш чутливими до впливу високоенергетичних іонізуючих випромінювань є об’ємні зразки ХСН. Залежність  $\gamma$ -індукованих змін фізичних властивостей від товщини  $d$  для них здебільшого описується формулою

$$\psi = C_0(1 - e^{-\kappa d}), \quad (2)$$

де  $C_0$  та  $\kappa$  – константи, залежні від матеріалу.

Основні етапи приготування об’ємних зразків ХСН включають:

- прямий синтез в евакуйованих кварцових ампулах;
- перемішування в роторній печі з подальшим охолодженням на повітрі;
- додатковий відпал на повітрі отриманих злитків при температурах на  $\sim 20$  градусів нижче  $T_g$  протягом 3–5 год з метою усунення надлишкових напружень;
- приготування з отриманих злитків плоскопаралельних пластин завтовшки від 1 до 2 мм з подальшим поліруванням до оптичної якості;
- контроль відсутності кристалізації та розшарування фаз методом рентгенівської дифракції.

Мікротвердість по Віккерсу  $H$  вимірювали за допомогою приладу ПМТ-3. Для реєстрації спектрів оптичного поглинання застосовували спектрофотометри “Specord M40” (200–900 нм) та “Specord 75IR” (2,5–25 мкм).

Радіаційно-структурні перетворення вивчали з використанням методу різницевої Фур'є-спектроскопії в довгохвильовому ІЧ діапазоні спектра ( $400\text{--}100\text{ см}^{-1}$ ) (Perkin-Elmer 550В,  $20\text{--}50\text{ мкм}$ ). Спостережувані радіаційно-структурні трансформації пов'язували зі змінами відбивання  $\Delta R$  в області основних коливних смуг. Додатні значення  $\Delta R$  відповідало комплексам, що утворюються внаслідок дії радіації, а  $\Delta R < 0$  – зникаючим структурним фрагментам.

Для детального опису в якості модельного виду високоенергетичного іонізуючого опромінення вибрано  $\gamma$ -випромінювання джерела  $^{60}\text{Co}$ . Основні переваги такої радіаційної обробки такі:

- середня енергія  $\gamma$ -квантів  $^{60}\text{Co}$  ( $1,25\text{ MeV}$ ) є більшою за подвійну енергію спокою електронів ( $1,02\text{ MeV}$ ), що визначає високоенергетичний характер випромінювання;
- $\gamma$ -випромінювання характеризується високою проникаючою здатністю і, як наслідок, високою однорідністю створюваних структурних змін по всьому об'єму зразка;
- $\gamma$ -випромінювання не викликає таких прямих атомних зміщень, які б могли спричинити появу макропошкоджень поверхні, кратерів чи тріщин, що властиво для високоенергетичного корпускулярного випромінювання (прискорені електрони, протони, нейтрони);
- внаслідок дії  $\gamma$ -випромінювання не виникає ядерних трансмутацій, які, як правило, індукуються реакторними нейтронами, суттєво обмежуючи можливості спостереження “власних” РІЕ.

Радіаційна обробка ХСН  $\gamma$ -квантами звичайно відбувається в умовах стаціонарного радіаційного поля, створеного в закритому циліндричному об'ємі концентрично встановленими капсулами з радіоізотопом  $^{60}\text{Co}$  (рис. 1). Враховуючи результати попередніх досліджень у цій області [13–18], опромінення проводили до досягнення величини дози  $\Phi$  порядку  $0,1\text{--}10\text{ МГр}$ . Потужність дози знаходилась в діапазоні  $1\text{--}25\text{ Гр/с}$ . Це значення  $P$  визначало максимальну температуру супроводжуючого термічного нагрівання в опромінюваній камері. Ця температура не перевищувала  $310\text{--}320\text{ К}$  протягом тривалого опромінення (більше ніж 10 днів) за умови, що потужність дози  $P$  була меншою за  $5\text{ Гр/с}$ . Однак вона досягала навіть величини порядку  $380\text{--}390\text{ К}$  при потужності дози  $\sim 25\text{ Гр/с}$ .

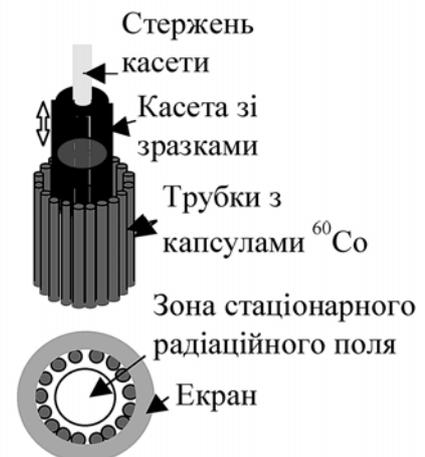


Рис. 1. Схема установки для  $\gamma$ -опромінення

### Основні особливості радіаційно-індукованих ефектів у ХСН

З огляду на практичне використання ХСН в оптичному приладобудуванні особлива увага приділена нами результатам дослідження радіаційно-індукованих змін оптичних та механічних властивостей, що проводилися на НВП “Карат” для бінарних та тернарних систем.

Типові оптичні РІЕ для бінарних ХСН показані на рис. 2–4. Як видно з рис. 2 та 3,  $\gamma$ -опромінення спричиняє довгохвильовий зсув краю пропускання в області фундаментального оптичного поглинання. Для більшості бінарних ХСН цей зсув має паралельний характер. У випадку тернарних систем, особливо для стекл з значною просторовою розмірністю, що характеризуються високим значенням середнього координаційного числа  $Z$  (кількість ковалентних хімічних зв'язків, що припадає на одну формульну одиницю), величина нахилу

$\tau(h\nu)$  в області краю Урбаха після опромінення зменшується, що, на наш погляд, свідчить про зростання дефектності структури. Крім того, часто спостерігаються радіаційно-індуковані зміни оптичного пропускання в області прозорості як у бік зростання, так і зменшення величини  $\tau$  залежної від хімічного складу та термічної передісторії скла.

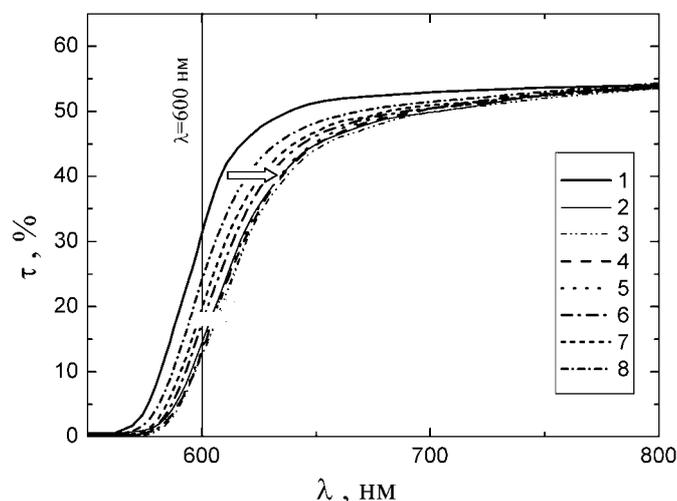


Рис. 2. Спектри оптичного пропускання склоподібного  $As_2S_3$  ( $d = 1$  мм) до (крива 1) та після (крива 2)  $\gamma$ -опромінення ( $\Phi = 10,0$  МГр,  $P = 25$  Гр/с) та після подальшого термовідпалу при 330 (3), 370 (4), 380 (5), 395 (6), 420 (7) та 440 К (8)

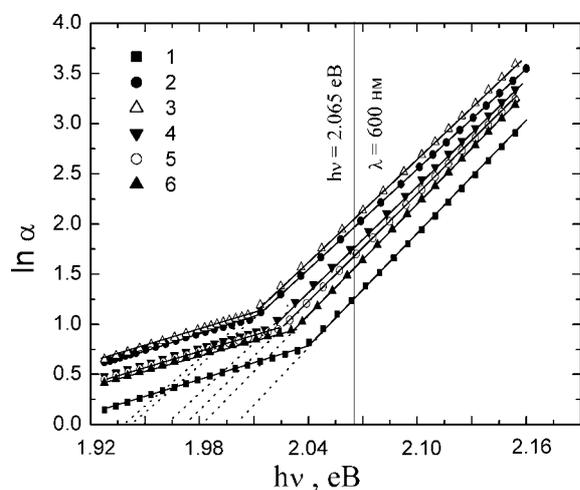


Рис. 3. Спектри оптичного пропускання склоподібного  $As_2S_3$  до (крива 1) та після (крива 2)  $\gamma$ -опромінення ( $\Phi = 10,0$  МГр,  $P = 25$  Гр/с) та після подальшого термовідпалу при 330 (3), 395 (4), 420 (5) та 440 К (6)

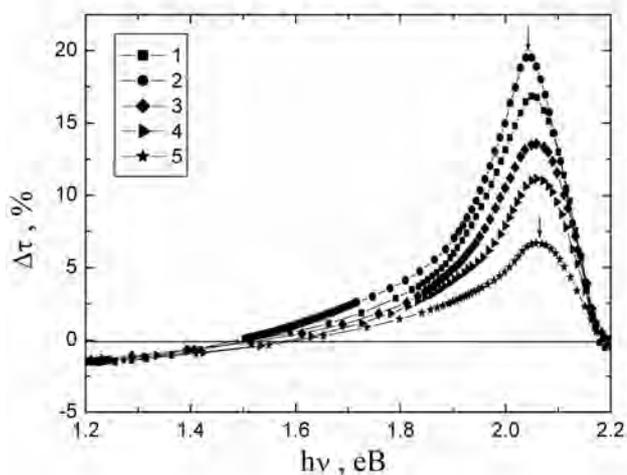


Рис. 4. Спектральні залежності різниці оптичного пропускання  $\Delta\tau$  до та після опромінення склоподібного  $As_2S_3$   $\gamma$ -квантами (крива 1,  $\Phi = 10,0$  МГр,  $P = 25$  Гр/с,) та після подальшого термовідпалу при 330 (2), 370 (3), 380 (4) та 395 К (5)

У випадку бінарних ХСН для ідентифікації та дослідження РІЕ модельним об'єктом вибрано склоподібний трисульфід миш'яку  $As_2S_3$ . Його основною перевагою, окрім задовільної радіаційної чутливості, є добре розділення коливних смуг, які відповідають

структурним комплексам з ковалентними зразками різного типу. Це значно полегшує ідентифікацію радіаційно-індукованих структурних трансформацій. Такими структурними комплексами є пірамідальна одиниця  $\text{AsS}_{3/2}$  ( $335\text{--}285\text{ см}^{-1}$ ) з гетерополярними хімічними зв'язками As-S, молекулярні продукти з нехарактерними гомополярними зв'язками As-As ( $379$ ,  $340$ ,  $231$ ,  $210$ ,  $168$ ,  $140\text{ см}^{-1}$ ) та гомополярні хімічні зв'язки S-S ( $243$  та  $188\text{ см}^{-1}$ ) [60–63]. В основі радіаційно-індукованих структурних перетворень в  $\text{As}_2\text{S}_3$  лежать такі переключення ковалентних хімічних зв'язків (рис. 5, 6):



причому статистична вага реакції (3) є значно більшою.

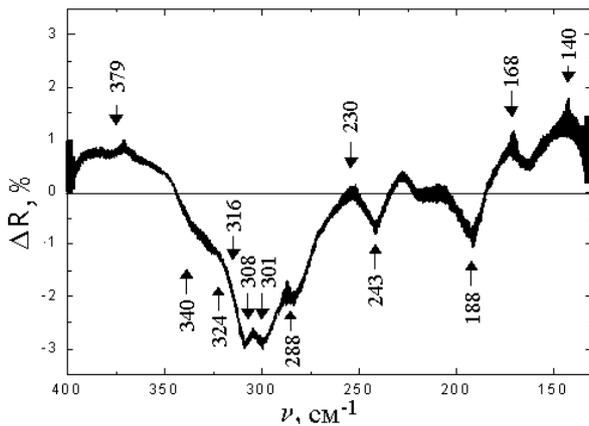


Рис. 5. Сигнал наведеного відбивання, індукованого  $\gamma$ -опроміненням  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $\Phi = 10,0\text{ МГр}$ ,  $P = 25\text{ Гр/с}$ )

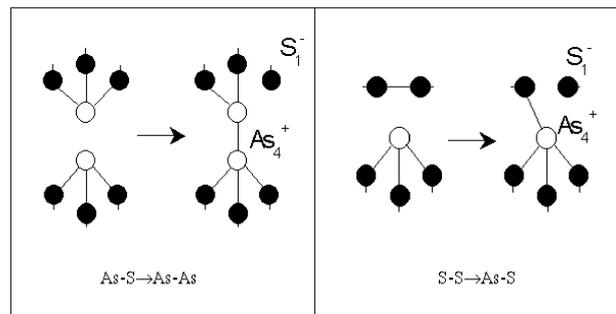


Рис. 6. Топологічні варіанти  $\gamma$ -індукованих деструкційно-полімеризаційних перетворень в склоподібному  $\text{As}_2\text{S}_3$

Ще одним каналом радіаційно-структурних перетворень в ХСН є індукована хімічна взаємодія між власними та домішковими структурними фрагментами, що супроводжується явищем масопереносу. Основними домішковими комплексами в  $\text{As}_2\text{S}_3$  (рис. 7) є  $\text{As}_4\text{O}_6$  ( $1340$ ,  $1265$ ,  $1050$  та  $785\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{SO}_2$  ( $1150$  та  $1000\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{S}$  ( $2470\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3650\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ,  $1580\text{ см}^{-1}$ ),  $=\text{As-OH}$  ( $3470\text{--}3420\text{ см}^{-1}$ ).

Для більшості ХСН нижній поріг чутливості до  $\gamma$ -опромінення становить близько  $0,5\text{ МГр}$ , а характер дозованих залежностей РІЕ визначається не тільки величиною поглинутої дози  $\Phi$ , але й, значною мірою, температурою в каналі джерела. На рис. 8 продемонстровано дозовані залежності відносної зміни мікротвердості та оптичного поглинання на довжині хвилі  $\lambda = 600\text{ нм}$  для  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Їх нелінійний характер для великих значень потужності дози  $P$  свідчить про частковий температурний відпал радіаційно-індукованих змін ще в каналі джерела опромінення. Як наслідок при великих значеннях поглинутої дози та потужності дози внаслідок дії неконтрольованого температурного відпалу можлива поява верхнього порога чутливості ХСН до радіації.

Дослідження температурного впливу на величину та характер РІЕ виявили наявність термічного порога стирання індукованих ефектів (рис. 2–4). Так, для краю фундаментального оптичного поглинання  $\text{As}_2\text{S}_3$  встановлено, що такий термічний поріг прояснення становить  $390\text{--}400\text{ К}$ . Зважаючи на характер залежності (рис. 9)  $\ln(\Delta\alpha/\alpha_0) = f(10^3/T)$ , радіаційно-індуковану зміну коефіцієнта оптичного поглинання  $\Delta\alpha/\alpha_0$  можна представити у

вигляді експоненціальної залежності активаційного типу

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} = C e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)}, \quad (5)$$

де  $k$  – стала Больцмана;  $E_a$  – енергія активації;  $C$  – деяка постійна.

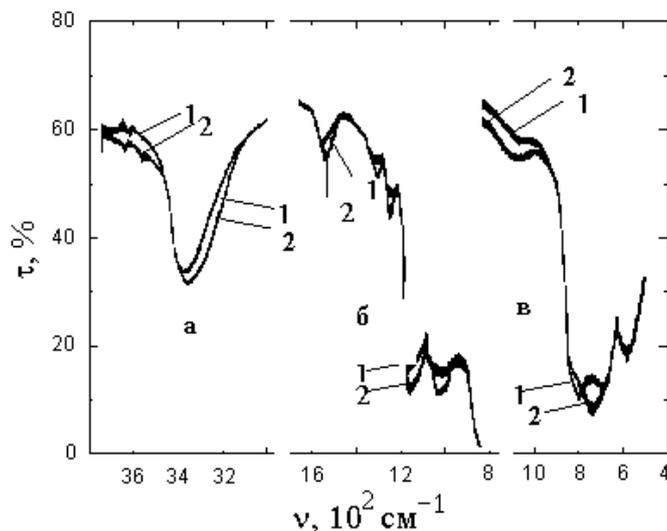


Рис. 7. ІЧ-спектри пропускання склоподібного  $As_2S_3$  перед (крива 1) та після (крива 2)  $\gamma$ -опромінення ( $(\Phi = 10,0 \text{ МГр}, P = 25 \text{ Гр/с})$  при товщині зразка 12 (а, б) та 1,5 мм (в))

Вирахувана таким чином енергія активації термовідпалу для порогового температурного діапазону  $390 < T < 410 \text{ К}$  становить  $E_a = 0,50 \text{ еВ}$ , що відповідає оцінці енергетичного положення координаційних дефектних центрів у ХСН. Отже, пороговий характер температурної залежності відносної зміни поглинання в цьому діапазоні може бути пов'язаний з терморекомбінацією створених радіацією дефектних центрів.

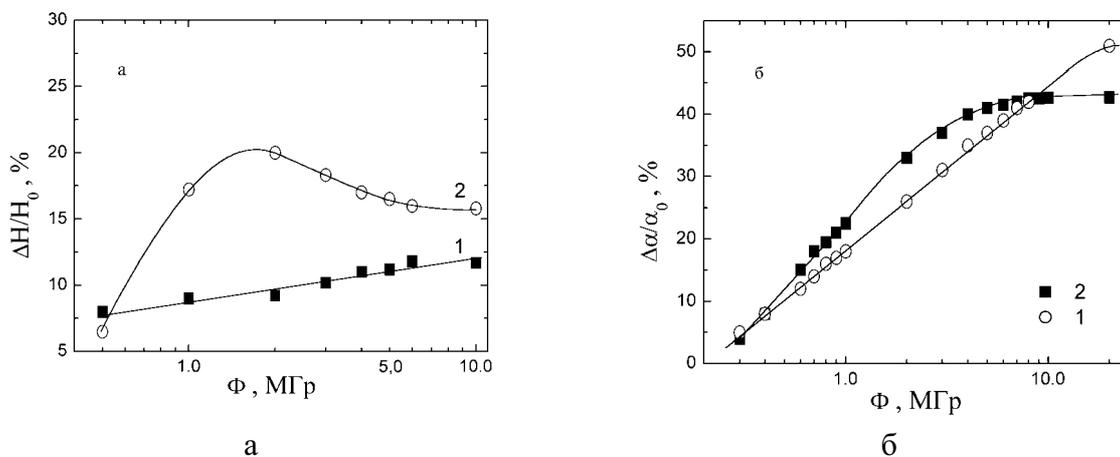


Рис. 8. Дозовані залежності відносної  $\gamma$ -індукованої зміни мікротвердості (а) та оптичного поглинання на довжині хвилі 600 нм (б) в склоподібному  $As_2S_3$  при потужностях дози  $P \sim 5 \text{ Гр/с}$  (крива 1) та  $\sim 25 \text{ Гр/с}$  (крива 2)

Часткову реверсивність РІЕ можна ефективно проілюструвати на прикладі відносної зміни мікротвердості при багатократних циклах опромінення-термовідпал (рис. 10).

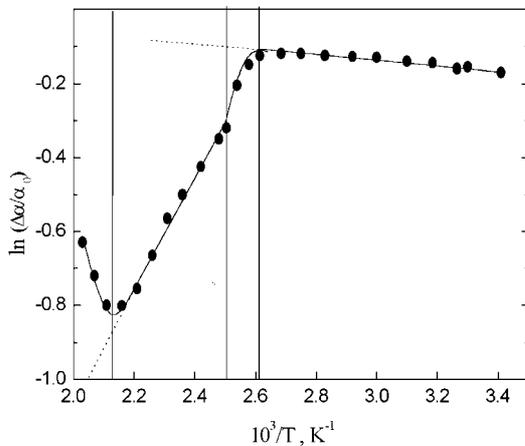


Рис. 9. Відносна зміна оптичного поглинання ( $\lambda = 600$  нм) в  $\gamma$ -опроміненому склоподібному  $As_2S_3$  ( $\Phi = 10$  МІр,  $P \sim 25$  Ір/с) залежно від температури післярадіаційного відпалу

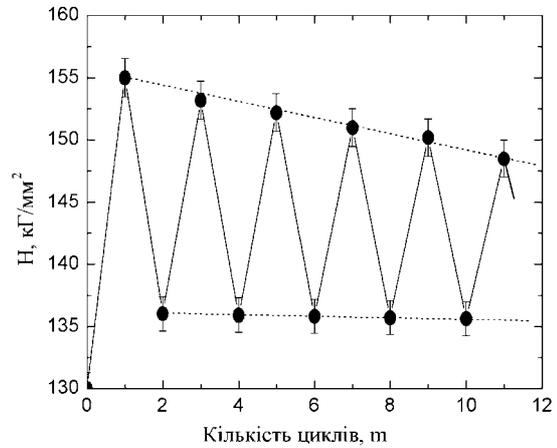


Рис. 10. Реверсивні зміни мікротвердості в склоподібному  $As_2S_3$  в циклах:  $\gamma$ -опромінення ( $m = 1, 3, 5, 7, 9, 11$ ;  $\Phi = 5$  МІр,  $P \sim 25$  Ір/с) – термовідпал ( $m = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ ;  $T = 423$  К,  $\Delta t = 12$  год)

Однією з найбільш контрверсійних проблем при дослідженні РІЕ в ХСН залишається пояснення їх композиційних залежностей в багатокомпонентних системах. Для коректного її вирішення надзвичайно важливим є правильний вибір об'єднувальних критеріїв для різних систем. З цією метою нами запропоновано розділити ХСН на наступні групи, для кожної з яких існує вірогідна інтерпретація залежностей РІЕ від хімічного складу:

- квазібінарні стехіометричні сульфідні системи;
- нестехіометричні системи з широкою варіацією середнього координаційного числа  $Z$ ;
- склоподібний  $As_2Se_3$  та квазібінарні ХСН на його основі.

Для квазібінарних стехіометричних сульфідних систем характерна плавна зміна РІЕ зі зміною хімічного складу (рис. 11). Така закономірність не суперечить прийнятим уявленням про структуру квазібінарних ХСН, яка являє собою ідеальну суміш невзаємодіючих мікрофаз або ж хаотичне заміщення одних структурних одиниць іншими [64].

ХСН нестехіометричних систем також, як правило, демонструють  $\gamma$ -індукований довгохвильовий зсув краю оптичного пропускання (рис.12). Особливості РІЕ для таких стекол суттєво залежать від їх структурної розмірності та параметрів опромінення. Вважається, що ХСН, для яких характерним є значення середнього координаційного числа  $Z < 2,67$ , можуть бути умовно віднесені до двовимірних (2D), в той час як значення  $Z > 2,67$  свідчить про тривимірну (3D) структуру скла.

Для нестехіометричних 2D складів має місце паралельний зсув краю оптичного пропускання, у той час як для 3D композицій характерне також зменшення крутизни його нахилу. У самій же точці  $Z = 2,67$  на композиційних залежностях  $\Delta\tau_{\max}$  чи  $\Delta\alpha/\alpha_{0\max}$  проявляється локальний екстремум (рис. 13), причому стекла цього складу є найчутливішими як до радіації, так і до температури.

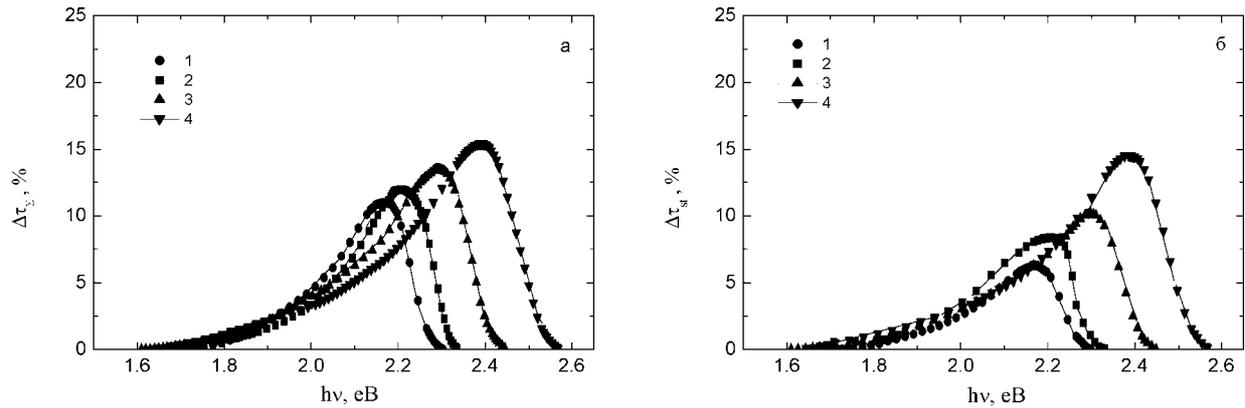


Рис. 11. Спектральні залежності різниці оптичного пропускання  $\Delta\tau$ , індукованої  $\gamma$ -опроміненням ( $\Phi = 2,2 \text{ МГр}$ ,  $P \sim 1 \text{ Гр/с}$ ): крива 1 –  $x = 0,2$ ; крива 2 –  $x = 0,4$ ; крива 3 –  $x = 0,6$ ; крива 4 –  $x = 0,8$ , для ХСН системи  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$  (товщина  $d = 1 \text{ мм}$ ), виміряні через 1 день (а) та 2 місяці (б) після опромінення

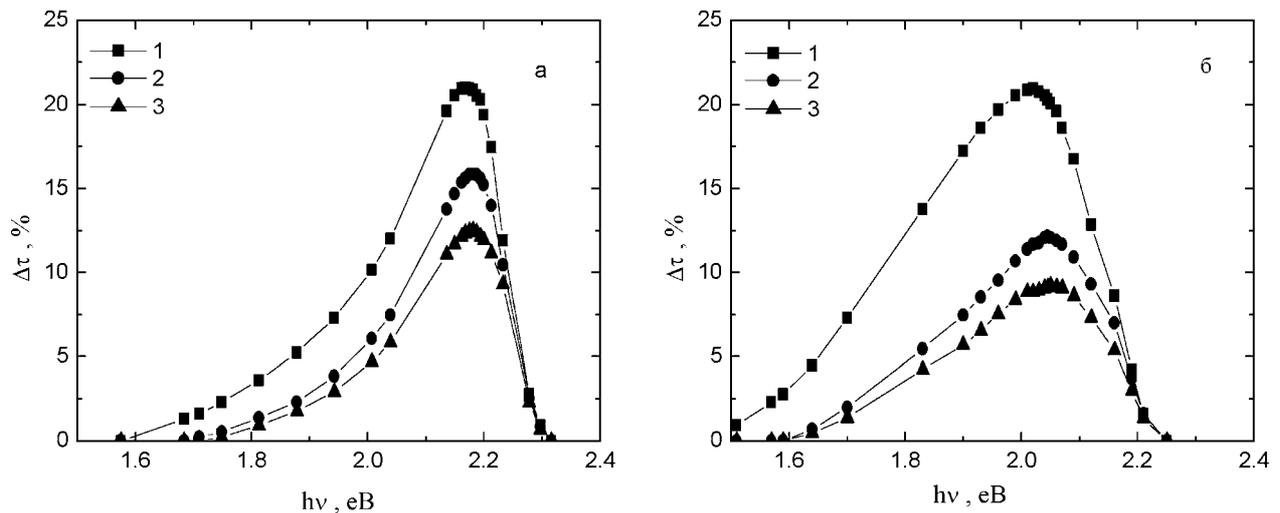


Рис. 12. Спектральні залежності різниці оптичного пропускання  $\Delta\tau$ , індукованої  $\gamma$ -опроміненням ( $\Phi = 4,4 \text{ МГр}$ ,  $P \sim 1 \text{ Гр/с}$ ), виміряні через 1 день (1), 1 місяць (2) та 2 місяці (3) після опромінення:  $Z = 2,56$  ( $x = 0,6$ ) (а);  $Z = 2,76$  ( $x = 0,1$ ) (б) для ХСН системи  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{1-x}$  (товщина  $d = 2 \text{ мм}$ )

Мікроструктурна природа “магічної” точки  $Z = 2,67$  до цього часу є предметом наукових дискусій. Основними серед існуючих інтерпретацій є:

- топологічний фазовий перехід з 2D до 3D структурної сітки скла [65], подібно як і у випадку переходу від лабільного до жорсткого типу структури при  $Z = 2,4$  [66,67];
- перерозподіл ковалентних хімічних зв’язків (хімічний фазовий перехід) [68];
- фазова сепарація [69].

На наш погляд така аномальна поведінка композиційних залежностей РІЕ в цій точці пов’язана з мінімумом компактності структури [70] (рис. 14), що в свою чергу призводить до стабілізації радіаційно-індукованих дефектів завдяки ефективному блокуванню реверсивних трансформацій в більш вільній сітці скла.

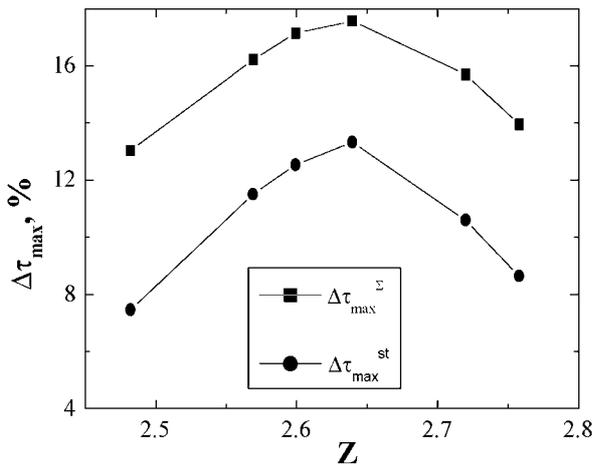


Рис. 13. Композиційні залежності загального ( $\Delta\tau_{\max}^{\Sigma}$ ) та статичного ( $\Delta\tau_{\max}^{st}$ ) РІЕ для ХСН нестехіометричного розрізу  $As_2S_3-Ge_2S_3$

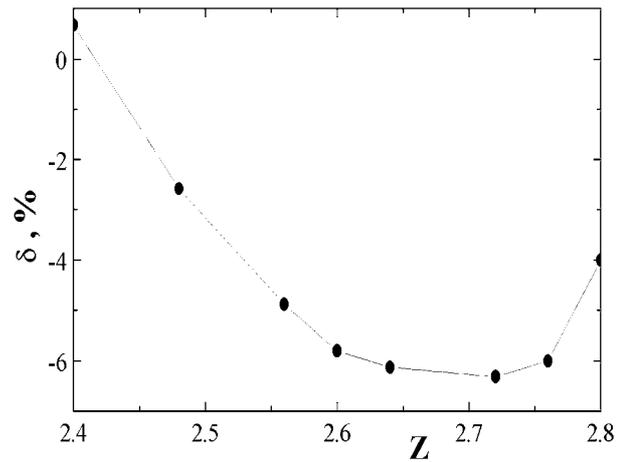


Рис. 14. Композиційна залежність атомної компактності структури  $\delta$  для ХСН нестехіометричного розрізу  $As_2S_3-Ge_2S_3$

Оптичні властивості склоподібного  $As_2Se_3$  та квазібінарних сполук на його основі є більш чутливими до температурних умов  $\gamma$ -опромінення та величини поглинутої дози, ніж сульфідні ХСН. Ефект  $\gamma$ -індукованого потемніння спостерігається для таких стекол тільки при порівняно низьких дозах  $\Phi < 1,5-2,0$  МГр, причому абсолютне значення ефекту набагато менше порівняно з  $As_2S_3$ . Найбільш суттєві зміни оптичних властивостей спостерігаються при  $\Phi = 0,5-0,7$  МГр.

На противагу висновкам про часову стабільність РІЕ [12–18] нами було показано, що не тільки температурний відпал, але й зберігання опромінених зразків протягом тривалого часу при кімнатній температурі може бути причиною часткового відновлення радіаційно-індукованих змін у ХСН. Встановлено, що РІЕ містять дві компоненти – статичну, яка залишається постійною тривалий час після опромінення, та динамічну, яка поступово затухає протягом 2–3 місяців після радіаційної обробки (рис. 11–13)

$$\Delta\tau_{\Sigma}(h\nu) = \Delta\tau_{\text{dyn}}(h\nu) + \Delta\tau_{\text{st}}(h\nu). \quad (6)$$

Приймаючи значення  $(\Delta\alpha/\alpha_0)_{\max}$  за контрольований параметр РІЕ  $\psi$ , для швидкості його затухання після  $\gamma$ -опромінення  $\chi = \Delta\psi/\psi_{\infty}$  можна записати таке загальне диференціальне рівняння:

$$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^{\alpha}t^{\beta}, \quad (7)$$

де  $\lambda$ ,  $\alpha$  та  $\beta$  – константи, залежні від матеріалу.

Граничні умови для такого диференціального рівняння:

$$\left\{ \begin{array}{l} t \rightarrow 0 \Rightarrow \chi \rightarrow \chi_0 = \text{const} \\ t \rightarrow \infty \Rightarrow \chi \rightarrow 0 \end{array} \right\}. \quad (8)$$

Можливі розв'язки для загального диференціального рівняння та його часткових випадків, що описують динамічні РІЕ в ХСН, представлено в таблиці.

### Основні диференціальні рівняння та їх розв'язки для динамічних РІЕ в ХСН

№ з/п	Диференціальне рівняння	Релаксаційна функція та умови її визначення
1	$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^\alpha t^\beta$ ; ( $0 \leq \beta \leq 1$ ), загальний випадок	$\chi = \frac{\chi_0}{\left(1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^\kappa\right)^r}; r = \frac{1}{\alpha-1}, \kappa = 1+\beta, \tau = \left(\frac{c}{\lambda} \cdot \frac{1+\beta}{\alpha-1}\right)^{\frac{1}{1+\beta}},$ $\chi_0 = c^{1-\alpha}, (c - \text{константа інтегрування}, \alpha \neq 1, \beta \neq -1, \lambda \neq 0)$
2	$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^\alpha$ ; $\beta=0$ , кінетика $\alpha$ -го порядку	$\chi = \frac{\chi_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^\kappa}; \chi_0 = c^{\frac{1}{\alpha-1}}, \tau = \frac{c}{\lambda(\alpha-1)}, \kappa = \frac{1}{\alpha-1},$ ( $c$ – константа інтегрування, $\alpha \neq 1, \lambda \neq 0$ )
3	$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi$ ; ( $\beta=0, \alpha=1$ ), мономолекулярний механізм релаксації	$\chi = \chi_0 e^{-\frac{t}{\tau}}; \chi_0 = e^c, \tau = \frac{1}{\lambda},$ ( $c$ – константа інтегрування, $\lambda \neq 0$ )
4	$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^2$ ; ( $\beta=0, \alpha=2$ ), бімолекулярний механізм релаксації	$\chi = \frac{\chi_0}{1 + \frac{t}{\tau}}; \chi_0 = e^c; \tau = \frac{1}{\lambda},$ ( $c$ – константа інтегрування, $\lambda \neq 0$ )
5	$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi t^\beta$ ; $\alpha=1, 0 \leq \beta \leq 1$ , релаксація за законом розтягнутої експоненти	$\chi = \chi_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\kappa\right]; \tau = \left(\frac{1+\beta}{\lambda}\right)^{\frac{1}{1+\beta}}, \kappa = 1+\beta, \chi_0 = e^c,$ ( $c$ – константа інтегрування, $\beta \neq -1, \lambda \neq 0$ )

Аналіз експериментальних даних виявив, що, як правило, найбільш адекватною для ХСН є бімолекулярна модель рекомбінації, яка підтверджує участь у процесах радіаційного дефектоутворення негативно та позитивно заряджених дефектних центрів.

#### Висновки

Аналіз результатів дослідження впливу високоенергетичного іонізуючого випромінювання на фізичні властивості ХСН показав, що РІЕ достатньо повно вивчені для модельних бінарних сполук. Встановлено, що природа РІЕ пояснюється двома взаємопов'язаними процесами: утворенням координаційних топологічних дефектів шляхом переключення хімічних зв'язків та радіаційно-індукованою хімічною взаємодією власних структурних фрагментів ХСН з адсорбованими домішками. Проте до цього часу не розроблено універсального адекватного механізму, який би пояснював РІЕ, їх кінетику та композиційні залежності в багатокомпонентних стеклах, особливо при порушеній стехіометрії основних структурних фрагментів.

1. Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т. // *Изв. АН СССР. Сер. Физическая.* – 1956. – **20.** – С. 1496–1500.
2. Меден А., Шо М. *Физика и применение аморфных полупроводников.* – М., 1991.
3. Lucas J. // *Current Opinion in Solid State & Materials Science.* – 1999. – **4.** – P. 181–187.
4. Seddon A.B. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1995. – **184.** – P. 44.
5. Ozols A., Nordman O., Nordman N. // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1998. – **15.** – P. 2355.
6. Фельц А. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела.* – М., 1986.
7. Morigaki K. *Physics of Amorphous Semiconductors, Singapore: Imperial College Press and World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999.*
8. Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Убизский С.Б., Шпотюк О.И. и др. *Влияние ионизирующего излучения на материалы электронной техники.* – Львов, 1994.
9. Onari S., Inokita T., Kataura H., Arai T. // *Phys. Rev. B.* – 1987. – **35.** – P. 4373.
10. Ovshinsky S.R., Eans E.J., Nelson D.L., Fritzsche H. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 1968. – **15.** – P. 311.
11. *Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски.* – М., 1982.
12. Стародубцев С.В., Доморяд И.А., Хизниченко Л.П. // *Докл. АН СССР.* – 1961. – **139.** – С. 594.
13. Доморяд И.А., Коломиец Б.Т. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1971. – **7.** – С. 1620.
14. Kolomiets V.T., Mamontova T.N., Domoryad I.A., Babaev A.A. // *Phys. Status Solidi A.* – 1971. – **7.** – P. K29.
15. Доморяд И.А., Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1975. – **11.** – С. 743.
16. Доморяд И.А., Коломиец Б.Т. // *Физ. тверд. тела.* – 1981. – **23.** – С. 2465.
17. Доморяд И.А., Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. // *Физика и химия стекла.* – 1985. – **11.** – С. 595.
18. Popov A.I., Domoryad I.A., Michalev N.I. // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1988. – **106.** – P. 333.
19. Sarsembinov Sh.Sh., Abdulgafarov E.E., Tumanov M.A., Rogachev N.A. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1980. – **35–36.** – P. 877.
20. Сарсембинов Ш.Ш., Абдулгфаров Е.Е. // *Изв. АН КазССР. Сер. Физ.-мат.* – 1980. – **6.** – С. 60.
21. Сарсембинов Ш.Ш. // *Вестн. АН КазССР.* – 1982. – **1.** – С. 55.
22. Гуральник Р.М., Лантратова С.С., Любин В.М., Сарсембинов Ш.Ш. // *Физ. Твёрдого тела.* – 1982. – **24.** – С. 1334.
23. Сарсембинов Ш.Ш., Мамонтова Т.Н., Гуральник Р.М., Муканов Х.К. // *Физ. твердого тела.* – 1984. – **26.** – С. 3667.
24. Сарсембинов Ш.Ш., Гуральник Р.М., Жакупбеков Б.С., Кротов Ю.И. // *Физика и химия стекла.* – 1987. – **13.** – С. 143.
25. Конорова Л.Ф., Ким Т.И., Жданович Н.С., Литовский М.А. // *Журн. техн. физ.* – 1985. – **55.** – С. 788.
26. Конорова Л.Ф., Ким Т.И., Жданович Н.С., Литовский М.А. // *Физ. и техн. полупроводн.* – 1987. – **21.** – С. 1300.
27. Конорова Л.Ф., Жданович Н.С., Дидик В.А., Прудников И.М. // *Физ. и техн. полупроводн.* – 1989. – **23.** – С. 706.

28. Конорова Л.Ф., Жданович Н.С. // *Физ. и техн. полупроводн.* – 1993. – **27**. – С. 470.
29. El-Fouly M.H., El-Behay A.Z., Fayek S.A. // *Radiat. Phys. Chem.* – 1982. – **19**. – P. 57.
30. Sawaby A., Morsy M.A., Maged A.F. // *J. Isotopen Praxis.* – 1990. – **26**. – P. 473.
31. Maged A.F., Amin Y.M., Durrani S.A. // *J. of Mater. Science.* – 1992. – **27**. – P. 5536.
32. Fayek S.A., Maged A.F. // *Mater. Sci. and Engineering B.* – 1995. – **32**. – P. 47.
33. Maged A.F., Montasser K.I., Amer H.H. // *Mater. Chem. and Phys.* – 1998. – **56**. – P. 184.
34. Fayek S.A., Maged A.F., Balboul M.R. // *Vacuum.* – 1999. – **53**. – P. 447.
35. Minami T., Yoshida A., Tanaka M. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1972. – **7**. – P. 328.
36. Полтавцев Ю.Г., Позднякова В.М. // *Укр. фіз. журн.* – 1973. – **18**. – С. 1148.
37. Москальонов А.В. // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. Физ. и техн. наук.* – 1976. – **5**. – С. 64.
38. Minami T., Honjo K., Tanaka M. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1977. – **23**. – P. 431.
39. Durnij R., Macko P., Mackova V. // *Sol. State Commun.* – 1979. – **31**. – P. 173.
40. Macko P., Lukasic D. // *Solid State Commun.* – 1978. – **39**. – P. 239.
41. Taylor P.C., Strom U., Bishop S.G. // *Phys. Rev. B.* – 1978. – **181**. – P. 511.
42. Kumagai N., Shirafuji J., Inuishi Y. // *Jap. J. Appl. Physics.* – 1984. – **23**. – P. 1287.
43. Chepeleva I.V. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1987. – **97–98**. – P. 1179.
44. Zhilinskaya E.A., Lazukin V.N., Valeev N.Kh., Oblasov A.K. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1990. – **124**. – P. 48.
45. Zhilinskaya E.A., Valeev N.Kh., Oblasov A.K. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1992. – **146**. – P. 285.
46. Calemczuk R., Bonjour E. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1981. – **43**. – P. 42 7.
47. Calemczuk R., Bonjour E. // *J. de Physique, Letters.* – 1981. – **42**. – P. L501.
48. Etienne S., Cavaille J.Y., Perez J., Bonjour E., Calemczuk R. // *J. de Physique C.* – 1982. – **43**. – P. 599.
49. Винокуров А.Я., Гаркавенко А.Н., Литинская Л.И., Миронос А.В., Родин А.М. // *Автометрия.* – 1988. – **5**. – С. 28.
50. Андриеш А.М., Быковский Ю.А., Бородакий Ю.В., Кожин А.Ф., Миронос А.В., Смирнов В.Л., Пономарь В.В. // *Письма в ЖТФ.* – 1984. – **10**. – С. 547.
51. Калинич С.И., Туряница И.И., Добош М.В., Химинец В.В., Жолудев С.М. // *Укр. физ. журн.* – 1986. – **31**. – С. 1724.
52. Savchenko N., Shchurova T., Kondrat A., Dovgoshey N. // *Proc. SPIE.* – 1998. – **3359**. – P. 523.
53. Матковский А.О., Шпотюк О.И. // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 1989. – **50**. – С. 448.
54. Матковский А.О., Убизский С.Б., Шпотюк О.И. // *Физ. тверд. тела.* – 1990. – **32**. – С. 1790.
55. Шпотюк О.И. // *Укр. физ. журн.* – 1990. – **35**. – С. 1545.
56. Shpotyuk O.I., Matkovskii A.O. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1994. – **176**. – P. 45.
57. Balitska V.O., Shpotyuk O.I. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – **227–230**. – P. 723.
58. Shpotyuk O.I., Kovalskiy A.P., Skordeva E., Vateva E., Arsova D., Golovchak R.Ya., Vakiv M.M. // *Physica B: Condensed Matter.* – 1999. – **271**. – P. 242.
59. Butkiewicz B., Golovchak R., Kovalskiy A., Shpotyuk O., Vakiv M. // *Radiation Effects & Defects in Solids.* – 2001. – **153**. – P. 211.
60. Solin S.A., Papatheodorou G.N. // *Phys. Rev. B.* – 1977. – **15**. – P. 2084.
61. Strom U., Martin T.P. // *Solid State Commun.* – 1979. – **29**. – P. 527.
62. Mori T., Matsuishi K., Arai T. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1984. – **65**. – P. 269.
63. Scott D.W., McCullough J.P., Kruse F.H. // *J. Molec. Spectroscopy.* – 1964. – **13**. – P. 313.

64. Kamitsos E.I., Kapoutsis J.A., Culeac I.P., Iovu M.S. // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – **101**. – P. 11061.
65. Tanaka Ke. // *Phys. Rev. B.* – 1987. – **39**. – P. 1270.
66. Phillips J.C. “Phase transitions” in disordered solids. In: *Physics of Disordered Materials* (Ed. D. Adler, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky) – New York and London: Plenum Press, 1985. – P. 159.
67. Thorpe M.F. Rigidity percolation. In: *Physics of Disordered Materials* (Ed. D. Adler, H. Fritzsche, S.R. Ovshinsky). – New York and London: Plenum Press, 1985. – P. 55.
68. Tichy L., Ticha H. // *Phil. Mag. B.* – 1999. – **79**. – P. 373.
69. Boolchand P., Feng X., Selvanathan D., Bresser W.J. Rigidity transition in chalcogenide glasses. In: *Rigidity theory and applications* (Ed. M.F. Thorpe and P.M. Duxbury). – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – P. 1.
70. Skordeva E.R., Arsova D.D. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1995. – **192–193**. – P. 665.

УДК.539.291.1

**В.О. Воронін, В.Н. Сіверс, С.К. Губа**  
 НУ “Львівська політехніка”,  
 кафедра напівпровідникової електроніки

## **МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ГАЗОФАЗНОЇ ЕПІТАКСІЇ**

© Воронін В.О., Сіверс В.Н., Губа С.К., 2002

**V.O. Voronin, V.N. Sivers, S.K. Gyba**

## **KINETICK MODELLING OF GAS PHASE EPITAXY**

© Voronin V.O., Sivers V.N., Gyba S.K., 2002

У статті запропонована методологія узагальненого підходу до моделювання кінетичних процесів формування газової фази, перенесення складових речовин у полі нерівноважних концентрацій в умовах неоднорідного температурного поля. Для вирішення поставленого завдання використовували імовірнісні методи розрахунку характеристик енерго- та масопереносу, які базуються на розв’язуванні узагальненого рівняння Фоккера-Планка з врахуванням кінцевої швидкості рухаючих частинок. Знайдено аналітичні вирази для ключової функції густини імовірності у вигляді функції Гріна, що дозволило представити систему рівнянь дифузії в інтегральному вигляді. Розв’язок отриманих рівнянь для конкретних систем і реакторів дозволяє визначити нерівноважні концентрації компонентів як функцію координат і часу в об’ємі реактора.

The generalized methodology for kinetic modeling processes of gas phase formation and transport processes in chemical systems at the field of no nequilibrium species as well as in the energy field is proposed. The probability methods of