

УДК 539.216.2

PACS number(s): 64.70.ph, 61.43.Fs, 81.05.Gc

ЕФЕКТИ ЗОВНІШНЬОІНДУКОВАНОЇ МОДИФІКАЦІЇ НЕВПОРЯДКОВАНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩ

М. Ваків, О. Шпотюк

Науково-виробниче підприємство “Карат”
вул. Стрийська, 202, 7903 Львів, Україна
shpotyuk@novas.lviv.ua

Проаналізовано можливість усунення паразитних ефектів фізичного старіння у неупорядкованих твердотільних середовищах для багатофункціонального прикладного застосування в електроніці. На прикладі зразків селен-збагачених селенідів миш'яка показано, що високоенергетичне γ -опромінення може бути ефективно використане з метою пришвидшення та стабілізації експлуатаційних параметрів даних матеріалів.

Ключові слова: халькогенідні стекла, фізичне старіння, неупорядковано-ване твердотільне середовище, γ -опромінення.

Розвиток людського суспільства на сучасному етапі, основними пріоритетами якого слугують, насамперед, енергозбереження та охорона навколишнього середовища, медичне забезпечення та охорона здоров'я людини, розвиток засобів транспорту, інформатика та розвиток засобів комунікації значною мірою визначається станом матеріалознавства, зокрема станом розвитку нових та синтетичних матеріалів з поліпшеними та принципово новими властивостями

[1–3]. За останні десятиріччя основні напрями розвитку світових електронних фірм неухильно засвідчують, що неупорядковані тверді тіла (НТТ) дедалі більше використовують у функціональній електроніці поряд з традиційними кристалічними матеріалами. Цей надзвичайно широкий клас матеріалів без трансляційної симетрії охоплює аморфні речовини, стекла, кераміку, кристали з великою концентрацією дефектів чи спіновим розупорядкуванням (спінові стекла) тощо. Головними перевагами НТТ є дешевизна та простота технологічного процесу отримання, висока технологічна відтворюваність, унікальність експлуатаційних властивостей та багатофункціональність.

Використовуючи термін “неупорядкована речовина”, найчастіше мають на увазі структурні порушення порівняно з кристалами, які є еталоном досконалості та цілковитого атомного порядку. Для теоретичного опису структури НТТ було запропоновано декілька моделей, найбільш відомими серед яких є сіткова, кристалітна та кластерна [4]. Щодо кристалографічного впорядкування, НТТ поділяють на дві групи – композиційно-неупорядковані та топологічно-неупорядковані. Перша група відзначається тим, що неупорядкованість сітки зумовлена виключно порушеннями кристалографічного порядку, тоді як для другої групи кристалографічний порядок не існує взагалі і неупорядкованість зумовлена топологічним розупорядкуванням структурних елементів речовини.

Головна риса, притаманна для всіх НТТ незалежно від їх природи – це метастабільність, тобто наявність більш чи менш виражених часово- і температурно-залежних процесів структурної релаксації, які знижують сумарну вільну енергію термодинамічної системи [5]. Такого роду процеси називають деградаційними або просто деградацією. Інакше кажучи, деградація – це втрата тієї чи іншої властивості матеріалу, виражена монотонною зміною величини контрольованого параметра (його дрейфом) унаслідок поступового переходу в термодинамічно більш рівноважний стан.

Метастабільність має своє технологічне походження, оскільки всі відомі види цих твердих тіл отримують шляхом “замороження” високотемпературного розупорядкованого стану з властивими йому структурними дефектами (повільне охолодження приводить систему до стану термодинамічної рівноваги з утворенням енергетично найбільш вигідного об’єкта – монокристала). На рис. 1 наведено відповідну схематичну діаграму, яка показує технологічне походження явища деградації в НТТ.

З погляду практичного застосування НТТ ситуація ускладнюється ще й тим фактом, що невпорядковані функціональні матеріали, які реально використовують для створення електронних пристроїв, часто піддаються цілеспрямованому або неконтрольованому зовнішньому впливу (температурні та радіаційні поля, кліматичні фактори, механічні навантаження, електромагнітні випромінювання тощо), які не завжди сприяють досягненню термодинамічної рівноваги. Це відбувається як у процесі довготривалої експлуатації цих матеріалів (тоді ми говоримо про їхнє старіння), так і на етапі додаткової обробки НТТ з метою досягнення оптимальних властивостей, що прийнято класифікувати як процес пост-технологічної модифікації.

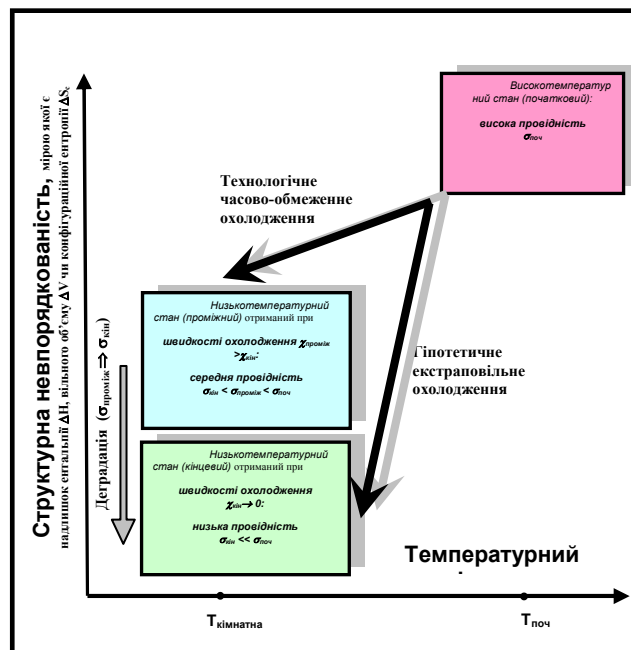


Рис. 1. Схематична діаграма, на якій показано технологічне походження деградації в НТТ

Отже, деградація як невід'ємний атрибут структурної невпорядкованості притаманний всім НТТ, незалежно від їхньої природи, спричинюючи їх фізичне старіння, суттєво ускладнюючи подальше практичне використання в електроніці.

Чи адекватне розв'язання цієї проблеми?

Чи можна усунути паразитний вплив фізичного старіння на функціональність НТТ?

Спробуємо проаналізувати це на прикладі халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) – типових представників ковалентно-пов'язаних сіткових стекел.

ХСН, тобто склоподібні сполуки елементів IV та V груп Періодичної таблиці із халькогенами (S, Se і Te, але не O), напівпровідникові властивості яких відкрили Б.Т. Коломієць та Н.О. Горюнова, ще півстоліття тому [6], належать до унікальних розпорядкованих твердотільних об'єктів, що знаходять широке застосування в електронній техніці [7–9]. Їх унікальність виявляється насамперед в екстремальній чутливості до дії зовнішніх факторів (світлового випромінювання, температури, іонізуючої радіації тощо), що в сукупності з високою прозорістю в ІЧ діапазоні спектра, а також відносною дешевизною технологічного процесу отримання створює досить привабливі умови для розробників дозиметричних систем промислового призначення, пристроїв обробки, передачі та збереження оптичної інформації, хвилеводів ІЧ випромінювання тощо. Останнім часом завдяки успіхам провідних оптоелектронних фірм, зокрема, таких як *Energy Conversion Devices Inc.*, *Amorphous Materials Inc.*, *Corning Inc.*, *Galileo Co (США)*, *FiberCore Jena GmbH* (Німеччина), *Merck Ltd*, *Oxford Electronics Ltd* (Великобританія), *Hoya Co Ltd* (Японія), *Umicore IR Glass* (Франція), ХСН, переживають своє друге народження.

Специфіка цього класу матеріалів визначається тим, що [5]:

- втрата кристалографічного порядку не впливає на фундаментальну природу цих НТТ, зокрема, на загальний характер оптичного поглинання, а отже, зонна структура ХСН не змінюється у разі збереження координаційних чисел і оточення, характерних для кристалів;

- відсутність далекого порядку спричинює появу в забороненій зоні ХСН локалізованих станів поблизу країв валентної зони і зони провідності, а також біля рівня Фермі, густина і енергетичне положення яких зумовлюються природою матеріалу та типом невпорядкованості.

Згідно з сучасними уявленнями в ХСН реалізуються три типи невпорядкованості [5]. Перший з них характеризується малими хаотичними змінами параметрів хімічних зв'язків (лінійних та кутових), другий – великою кількістю обірваних зв'язків між окремими атомними угрупованнями і кластерами, що причинює наявність границь між добре впорядкованими ділянками і до зменшення питомої густини, а третій тип невпорядкованості зумовлений домішковими утвореннями або заміщеннями атомів основного типу в аморфній матриці, причому домішки можуть вводитися цілеспрямовано з метою аморфізації матеріалу (як модифікатори), або неконтрольовано в процесі синтезу ХСН.

Структура ХСН залежить головно від їх хімічного складу. Зазвичай, вона побудована з шарів або виявляє характерний ланцюговий мотив за рахунок низькокоординуваних атомів халькогену [5], що можна описати, керуючись з структурними особливостями їх кристалічних аналогів (хоча нерідко доводиться

чуті про обмеженість такого підходу [10]). На рис. 2 і 3, наприклад, наведено структуру кристалічної та склоподібної (аморфної) модифікації стехіометричного трисульфиду миш'яку As_2S_3 – однієї з найпоширеніших склоутворювачів. Добре видно типову рису структури ХСН – збереження локальної координації атомів склоутворювального каркасу (As і S) у разі цілковитої відсутності трансляційної симетрії на масштабах далекого порядку.

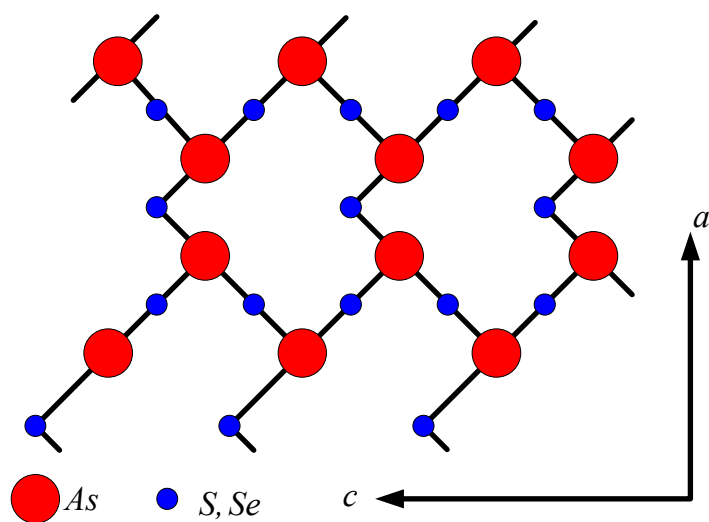


Рис. 2. Фрагмент структури кристалічного трисульфиду миш'яку As_2S_3 [5]

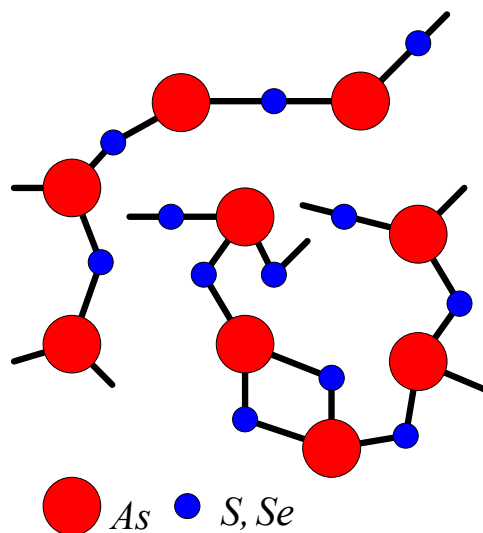


Рис. 3. Фрагмент структури склоподібного трисульфиду миш'яку As_2S_3 [5]

Як же можна вирішити проблему фізичного старіння ХСН?

Типовий шлях вирішення цієї проблеми пов'язаний з можливістю використання ефектів самоорганізації ковалентно-пов'язаних сіткових структур [11–12]. Як відомо, схильність сіткових матриць до старіння значною мірою визначається кількістю Лагранжіанівських обмежень степенів вільності на атом n_c . Якщо це число менше ніж 3,0, що відповідає середній кількості ковалентних хімічних зв'язків на атом Z до 2,40, то формуються “м'які” недокоординовані (слабко координовані) матриці стекел. Вони найбільше піддані процесам фізичного старіння. Якщо n_c більше 3,0, то формуються так звані перекоординовані або жорсткі склоподібні матриці, які старіють, виявляючи типове фазове розділення. Зазвичай це відбувається в ХСН при $Z > 2,5$. У діапазоні $2,4 < Z < 2,5$ є так зване вікно реверсивності, утворене оптимально-координованими складами ХСН з $n_c = 3,0$. Ці стекла і є найстійкішими проти ефектів фізичного старіння. Саме їх рекомендується використовувати для створення високонадійних електронних приладів.

Отже, модифікуючи хімічний склад ХСН, можна досягнути діапазону, в якому процеси фізичного старіння виражені досить слабо. Але таке вирішення проблеми має і суттєвий недолік. На жаль, модифікація хімічного складу не завжди збігається в своєму концентраційному вирішенні з оптимізацією експлуатаційних властивостей ХСН. Нерідко потрібно використовувати стекла, збагачені халькогеном (тобто з низьким значенням Z , які розташовані надто далеко від вікна реверсивності). У таких випадках потрібне принципово альтернативне рішення, яке можна було б застосувати до ХСН визначеного складу. Інакше кажучи, необхідно цільово вплинути на структуру ХСН так, щоб модифікувати її, не змінюючи хімічного складу.

Базова ідея реалізації такого підходу ґрунтується на припущенні про те, що фізичне старіння можна пришвидшити в реальному масштабі часу так, щоб використовувати ХСН, які вже суттєво постаріли, тобто стабілізували свої експлуатаційні властивості [13]. Для досягнення такого ефекту потрібні чинники, здатні змінити ланцюгово-шарову структуру ХСН, максимально її ущільнивши. Таким чинником, як показали ми раніше [13–14], є високоенергетичне радіаційне опромінення.

Коли йдеться про технологію модифікації, важливим є фактор повторюваності. Ось чому з усіх видів радіаційної обробки очевидна перевага віддається опроміненню γ -квантами радіонукліда Co^{60} в умовах радіаційного поля, створеного в каналі джерела [13–14]. Поглинуті дози опромінення вибирають з умови створення найбільших суттєвих структурних змін (порядку декількох МГр).

Як відомо, високоенергетичне γ -опромінення спричинює інтенсивні процеси деструкції ковалентних хімічних зв'язків ХСН за рахунок розпаду електронних збуджень [15]. Залежно від хімічного складу ХСН продукти деструкції можуть застабілізуватися у формі так званих пар координаційних дефектів (протилежно заряджених над- і недокоординованих атомів), якщо середня ковалентна пов'язаність матриці відновлюється шляхом утворення нового хімічного зв'язку [16], а також радіаційно-модифікованих нормально-координованих структурних фрагментів, якщо відновлюється розірваний зв'язок або створена пара координаційних дефектів анігільноє шляхом зворотного переключення зв'язків.

Отже, внаслідок дії γ -радіації в ХСН можливі два типи незалежних процесів:

- 1) переключення ковалентних хімічних зв'язків з утворенням пар протилежно заряджених координаційних дефектних центрів, що супроводжуються незначними структурними змінами на рівні середнього порядку (повороти певних структурних блоків, зміщення атомів і їхніх груп тощо);
- 2) переорієнтація атомів і більш розширених структурних фрагментів склоподібної матриці без жодних змін локальної атомної координації та типу ковалентних хімічних зв'язків.

У першому випадку змінюється середня енергетична пов'язаність склоподібної матриці. Вона зазвичай знижується за рахунок утворення "невигодних" ковалентних хімічних зв'язків в умовах низькотемпературного γ -опромінення. Інакше кажучи, γ -опромінення порушує наявний баланс ковалентних зв'язків у ХСН, продукуючи нові менш енергоємні (насамперед, гомополярні) зв'язки замість більш енергоємних (гетерополярних) [16]. Говорять, що енергетичний бар'єр відповідного γ -індукованого переключення ковалентних хімічних зв'язків є від'ємним, забезпечуючи тим самим додаткову розпорядкованість структурної матриці ХСН. Анігіляції створених координаційних дефектів перешкоджає різниця в конфігураційних координатах відповідних метастабільних станів, яка зростає по мірі збільшення молярного об'єму ХСН. У другому випадку структура ХСН, навпаки, впорядковується, наближаючись до екстрапольованих термодинамічно рівноважних станів переохолодженої рідини, хоча енергетична пов'язаність склоподібної матриці не змінюється.

Залежно від хімічного складу ХСН змінюється співвідношення між вищезазначеними процесами. Якщо переважає радіаційно-індуковане координаційне дефектоутворення, як, наприклад, в сульфідних стеклах, де енергетичний бар'єр топологічної реакції переключення ковалентних хімічних зв'язків є високим, система загалом віддаляється від екстрапольованих станів термодинамічної рівноваги переохолодженої рідини. Якщо ж переважають бездефектні процеси, то склоподібна система наближається до них, подібно до того, як це відбувається під час релаксації "замороженої" неупорядкованості ХСН у випадку термоіндукованого старіння [17]. Саме такі процеси радіаційно-індукованого старіння характерні для селенідних стеклок, у тому числі і для $As_{10}Se_{90}$, де енергетичний бар'єр переключення зв'язків є низьким та додатним. Унаслідок γ -індукованого впорядкування атомної структури ХС підвищується їх температура розм'якшення та швидкість релаксації до термодинамічної рівноваги, як це і простежено експериментально.

У методологічному плані для тестування ефектів фізичного старіння використовують техніку диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), як це описано детальніше в [13–14]. Зразок ХСН досліджували на мікрокалориметрі *NETZSCH 404/3/F* в умовах нормальної атмосфери за швидкості нагрівання порядку 5 К/хв. Калориметр був попередньо відкалібрований через вимірювання температур плавлення серії стандартних зразків (In, Sn, Zn і Al). ДСК-рефлекси записували за допомогою термомпари Е типу в режимі нагрівання зразків ХСН на повітрі. Як опорний зразок використовували пустий тигель з Al_2O_3 . Для забезпечення високої надійності та відтворюваності експериментальних результатів кожен зразок промірювався тричі. Жодних змін у масі зразків (дії контролювали з точністю $\pm 0,01$ мг) до і після ДСК досліджень не було зафіксовано. З метою аналізу отриманих результатів використовували пакет

програм фірми NETSCH. Температуру розм'якшення ХСН визначали на ділянці початку фазового переходу скло–переохолоджена рідина шляхом проведення дотичних до двох ділянок ДСК кривої (так зване “onset” значення). Максимальна похибка її визначення, враховуючи точність вимірювальної апаратури, не перевищувала $\pm 0,3$ К.

Оскільки проведення повного експериментального циклу вивчення фізичного старіння в реальному масштабі часу не можливо з огляду на великі тривалості природно-стимульованих деградаційних процесів (порядка десятків років), всі виміри порівнюють із початковим станом зразка, який отримують шляхом відновлення (альтернативно – “омолодження”, англ. – *rejuvenation*). Для цього старий зразок ХСН (наприклад, взятий 20 років після отримання методом загартування розплаву) нагрівали з постійною швидкістю вище температури склування і далі охолоджували з такою ж швидкістю.

На рис. 4 і 5 показано ДСК відклики, що ілюструють вплив високоенергетичного (середня енергія – 1,25 MeV) γ -опромінення радіонукліда Co^{60} на процеси фізичного старіння в склоподібному $\text{As}_{10}\text{Se}_{90}$. Як видно, цей ефект зводиться до підвищення температури розм'якшення, а також збільшення площі та інтенсивності ендотермічного піку в області фазового переходу скло-переохолоджена рідина.

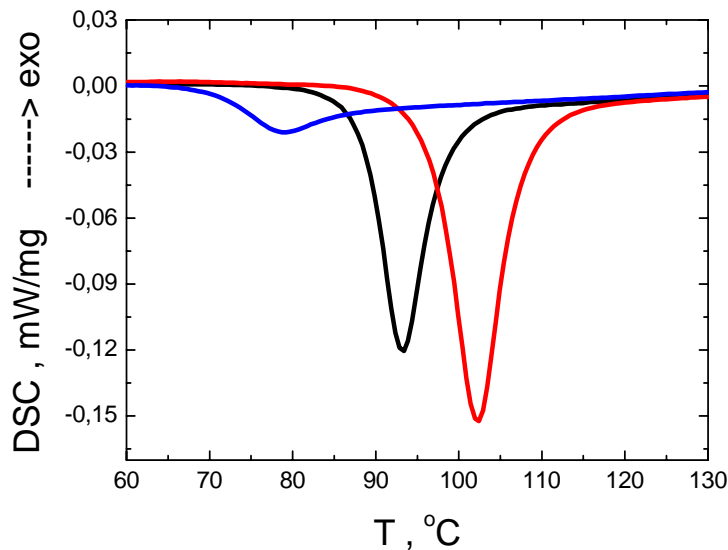


Рис. 4. DSC криві, на яких видно ефект прискорення фізичного старіння в склоподібному $\text{As}_{10}\text{Se}_{90}$, спричинений γ -опроміненням: відновлені зразки (пунктирна крива), зразки, що постаріли протягом 6 місяців без γ -обробки (суцільна крива), зразки, що постаріли протягом 4 місяців і додатково пройшли 2-місячну γ -обробку (штрихова крива)

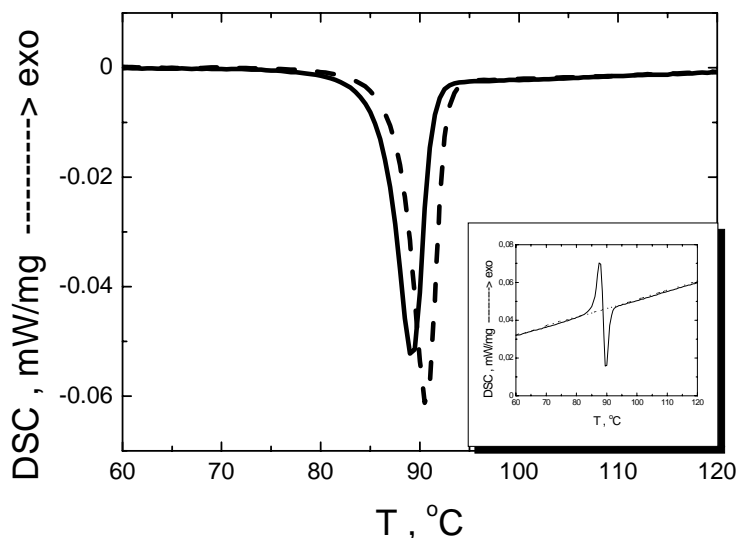


Рис. 5. DSC криві, які ілюструють ефект стабілізації фізичного старіння в склоподібному $As_{10}Se_{90}$, спричинений γ -опроміненням: зразки, яким не менше 20-ти років (суцільна крива), зразки, яким не менше 20-ти років, які додатково пройшли γ -обробку і один рік природнього старіння (штрихова крива)

Радіаційний вплив проявляється в пришвидшені дії на процеси фізичного старіння. Справді, як це бачимо з рис. 4, 2-місячне γ -опромінення та 4-місячне природне фізичне старіння за нормальних умов викликали приблизно вдвічі більший ефект, ніж 6-місячне фізичне старіння склоподібного $As_{10}Se_{90}$ в нормальних умовах. Водночас ефект радіаційного впливу виявляється і в стабілізуючій дії на процеси довготривалого фізичного старіння, як це показано на рис. 5. Зсув ендотермічного піку на кривих ДСК-відкликів значно посилюється, якщо фізичне старіння додатково відбувається хоча б обмежений період в умовах дії високоенергетичної радіації.

Отож, γ -опромінення може бути ефективно використане з метою цільової модифікації ХСН, суттєво розширюючи перспективи їх прикладного застосування. Відпрацювання технології примусового радіаційно-стимульованого стримування (інгібіції) паразитних ефектів деградації передбачає більш детальне вивчення їх композиційних та дозових залежностей. Особливої актуальності в цьому плані набуває проблема пошуку альтернативних чинників, насамперед, екологічно-сприйнятливих, здатних замінити ефекти високоенергетичного іонізуючого опромінення.

За цими технологіями майбутнє НТТ.

1. *Rühle M., Dosch H., Mittemeijer E.J., Van de Voorde M.H.* European White Book on Fundamental Research in Materials Science. Stuttgart: Max-Planck-Institut für Metallforschung, 2002. 326 p.
2. *Cahn R.W.* The coming of materials science. Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo, "Pergamon", 2001. 568 p.
3. *Vakiv M., Shpotyuk O., Druzhynin A., Lutsiv R.* New challenges for materials-science-oriented physics education in post-soviet states exemplified by trilateral industry-academia-university collaboration. Abstr. of GIREP-EPEC Conf. "Frontiers of Physics Education". 26-31 Aug., 2007. Opatija, Croatia. P. 141–142.
4. *Дембовский С.А., Четкина Е.А.* Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 279 с.
5. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986, 556 с.
6. *Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т.* Стеклообразные полупроводники / Диплом на открытие № 98, СССР. Заявка № ОТ-7460 від 26.11.1969.
7. *Ohta T., Birukawa M., Yamada N., Hirao K.* Optical recording; phase-change and magneto-optical recording // J. Magnetism and Magnetic Mat. 2002. Vol. 242–245. P.108–115.
8. *Sanghera J.S., Aggarwal I.D.* Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review // J. Non-Cryst. Solids. 1999. Vol. 256–257. P. 6–16.
9. *Adam J.-L.* Non-oxide glasses and their applications in optics // J. Non-Cryst. Solids. 2001. Vol. 287. P. 401–404.
10. *Минаев В.С.* Стеклообразные полупроводниковые материалы. Синтез, свойства, применение: обзоры по электронной технике. Сер. Материалы. В.15 (252). М.: ЦКНИИ "Электроника", 1974. 64 с.
11. *Thorpe M.F., Jacobs D.J., Chubynsky M.V., Phillips J.C.* Self-organization in network glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2000. Vol. 266–269. P. 859–866.
12. *Thorpe M.F.* Continuous deformations in random networks // J. Non-Cryst. Solids. 1983. Vol. 57. P. 355–370.
13. *Головчак Р., Шпотюк О., Шпотюк М., Гурецькі Ч.* та ін. Радіаційно-індуковане старіння халькогенідних стекол $As_{10}Se_{90}$. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. 2005. Вип. 38. С. 429–440.
14. *Golovchak R., Shpotyuk O., Shpotyuk M.* et al. Ageing effects in $As_{10}Se_{90}$ chalcogenide glasses induced by γ -irradiation // Ukr. J. Phys. 2005. Vol. 50. N 7. P. 690–695.
15. *Лицаев А.К.* Современная радиационная химия. Основные положения, экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. 375 с.
16. *Shpotyuk O.* Radiation-induced effects in chalcogenide vitreous semiconductors. – In: Semiconducting Chalcogenide Glass 1: Glass Formation, Structure, and Simulated Transformations in Chalcogenide Glasses // Ed. Fairman R. and Ushkov B. Amsterdam, Boston, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier Academic Press. 2004. P. 215–260.
17. *Saiter J.M.* Physical aging in chalcogenide glasses // J. Optoelect. Adv. Mat. 2001. Vol. 3. N 3. P. 685–694.

**EXTERNAL INDUCED MODIFICATION OF DISORDER
MULTIAPPLICATIN SOLIDS****M. Vakiv, O. Shpotyuk***Lviv Institute of Materials of SRC "Carat"
Stryjska Str., 202, 79031 Lviv, Ukraine*

Possibility of eliminating parasitic effects of physical aging in disordered solid environment for multi-applications in electronics was analyzed. For example selenium-enriched samples show that high energy γ -irradiation can be effectively used to accelerate and stabilize the operating parameters of materials.

Key words: chalcogenide glasses, physical aging, disordered solid, γ -irradiation.

**ЭФФЕКТЫ ВНЕШНЕ-ИНДУКТИРУЕМОЙ МОДИФИКАЦИИ
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СРЕД****М. Вакив, О. Шпотюк***Научно-производственное предприятие «Карат»
ул. Стрыйская, 202, 7903 Львов, Украина*

Проанализирована возможность устранения паразитных эффектов физического старения в неупорядоченных твердотельных средах для многофункционального прикладного использования в электронике. На примере образцов селен-обогащенных селенидов мышьяка показано, что высокоэнергетическое γ -облучение может быть эффективно использовано с целью ускорения и стабилизации эксплуатационных параметров данных материалов.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, физическое старение, неупорядоченная твердотельная среда, γ -облучение.

Стаття надійшла до редколегії 04.06.2008
Прийнята до друку 25.03.2009