

УДК 621.315.592 : 539.16.04

© 1990

РОЛЬ АТОМНЫХ СМЕЩЕНИЙ В РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. О. Матковский, С. Б. Убизский, О. И. Шпотюк

Проведена оценка концентрации смещенных атомов, образующихся по ударному механизму в результате воздействия гамма-квантов, электронов и нейтронов в стеклообразных трисульфиде и триселениде мышьяка.

В работах [1-3] было показано, что радиационно-стимулированные изменения свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) трисульфида и триселенида мышьяка определяются взаимосвязанными процессами деструкционно-полимеризационных трансформаций неорганических цепей матрицы, дефектообразования и окисления поверхности стекла. Процесс дефектообразования заключается в изменении концентрации диамагнитных заряженных центров (сверх- и недокоординированных атомов), их перестройке, а также создании не существовавших до облучения новых типов дефектов, в том числе и по ударному механизму. Однако, несмотря на обнаруженные [1, 4-6] достаточно значительные отличия между стимулированными изменениями оптических свойств ХСП при фотовоздействии, когда атомные смещения не происходят, и надпороговом высокоэнергетическом гамма- или электронном облучении, вклад дефектообразования по ударному механизму в радиационно-стимулированные превращения (РСП) не обсуждался. Более того, в работе [7] процессы фото- и радиационно-структурных превращений ХСП полностью отождествляются.

Целью настоящей работы явилось определение концентрации атомных смещений, образующихся в результате воздействия гамма-квантов, быстрых электронов и нейтронов, а также установление их роли в РСП стекол As_2X_3 ($X=S, Se$).

Концентрация дефектов смещения n_d^e , возникающих при электронном облучении, рассчитывалась следующим образом.

Вначале определяли среднее количество дефектов смещения N_d , созданных по ударному механизму одним падающим электроном, в соответствии с выражением

$$N_d = n_A h \int_{T_d}^{T_m} \frac{\partial \sigma_d^e(E_e, T)}{\partial T} \nu(T) dT, \quad (1)$$

где n_A — концентрация атомов среды; h — толщина образца; $\partial \sigma_d^e / \partial T$ — дифференциальное сечение процесса смещения атомов; $\nu(T)$ — число смещенных атомов среды на один первично выбитый атом с энергией T [8]; T_m — максимально возможная энергия отдачи; T_d — пороговая энергия смещения. Расчет интеграла в формуле (1) проводили согласно [9, 10]. Затем определяли n_d^e по формуле

$$n_d^e = N_d \Phi_e / h, \quad (2)$$

где Φ_e — флюенс электронов.

При облучении вещества гамма-квантами смещение атомов происходит в основном под действием комптоновских электронов, обладающих энергией выше пороговой $E_{\text{пор}}$ [10]

$$E_{\text{пор}} = \sqrt{(mc^2)^2 + \frac{1}{2}T_d Mc^2} - mc^2, \quad (3)$$

где m , M — масса электрона и атома; c — скорость света.

Среднее количество N_k комптоновских электронов с $E > E_{\text{пор}}$, созданных одним гамма-квантом, рассчитывали, используя выражение для дифференциального сечения комптон-эффекта [11], а количество смещений, приходящихся на один комптоновский электрон, — по формуле (1). Концентрация дефектов смещения n_d^{γ} при гамма-облучении флюенсом Φ_{γ} равна

$$n_d^{\gamma} = \frac{N_d N_k}{h} \Phi_{\gamma}. \quad (4)$$

Величина Φ_{γ} связана с измеряемой поглощенной дозой D соотношением

$$D = \frac{\Phi_{\gamma} E_{\gamma}}{\rho h} \left(1 - e^{-\sigma_n^{\gamma} n_e h}\right), \quad (5)$$

где ρ — плотность среды; E_{γ} — начальная энергия гамма-кванта; σ_n^{γ} — поперечное сечение процесса передачи энергии излучения комптоновским электронам [12]; n_e — концентрация электронов среды.

Концентрация дефектов смещения при нейтронном облучении рассчитывалась согласно [10]

$$n_d^n = n_A \Phi_n \sigma_n^{\gamma}, \quad (6)$$

$\bar{\nu}_n$ — среднее число смещенных атомов на один первично выбитый атом, σ_n^{γ} — поперечное сечение упругого рассеяния нейтронов.

В ХСП наличие ван-дер-ваальсовых связей между структурными комплексами и ковалентных внутри комплексов создает при высокоэнергетическом облучении благоприятные условия не только для деструкционно-полимеризационных превращений и радиационного окисления [1], но и для смещения атомов из-за малых значений пороговой энергии T_d . Действительно, в ковалентных полупроводниковых кристаллах, содержащих халькоген или мышьяк (например, CdS, ZnS, GaAs, CdSe, ZnSe), T_d находится, как правило, в пределах 5—10 эВ [13, 14]. Для стеклообразных соединений из-за разупорядоченности структуры энергия связей и, по-видимому, T_d несколько уменьшены [15]. Кроме того, в [14] отмечается, что порог может быть размыт в сторону меньших значений за счет наличия слабосвязанных атомов. В ХСП такие атомы образуют так называемые мягкие конфигурации (до 10 %) [16], избыточные гомополярные химические связи As—As (энергия связи As—S равна 2.6 эВ, As—As — 2.0 эВ) [17] и др.

На основании вышеизложенного можно предполагать, что T_d для стекол As_2X_3 находится в пределах 4—10 эВ.

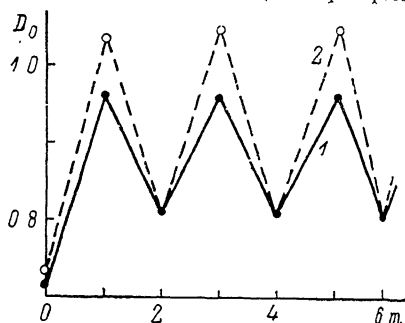
В таблице представлены результаты расчета концентрации смешанных атомов при гамма-, электронном и нейтронном облучениях As_2X_3 . При поглощенных дозах гамма-квантов и электронов ($E \sim 1.25$ МэВ) $D \sim \sim 10^7$ Гр, соответствующих участку насыщения дозовых зависимостей оптической плотности в области фундаментального края поглощения [1], концентрация смещенных атомов находится в интервале 10^{17} — 10^{18} см $^{-3}$ и, следовательно, должна вносить заметный вклад в радиационно-стимулированные изменения свойств стекол. Так как процесс каждого смещения будет сопровождаться разрывом нескольких связей, то это в свою очередь приведет к перестройке значительного числа окружающих атомов, влияя на концентрацию дефектов координации и эффективность других радиационно-стимулированных процессов [18].

Концентрация дефектов смещения n_d (см⁻³) в As₂X₃ ($d=1$ мм) после облучения гамма-квантами, электронами и нейтронами

Вид излучения	Энергия, МэВ	$\Phi = 1 \text{ см}^{-2}$		$D = 10^{-10}$ Гр	
		As ₂ S ₃	As ₂ Se ₃	As ₂ S ₃	As ₂ Se ₃
Гамма-кванты	1.25	0.04—0.22	0.03—0.18	(0.9—4.4)	(0.6—3.9)
Электроны	0.6	2—12	1—7	(0.7—4.0)	(0.5—3.3)
	1.25	4—17	3—15	(1.9—7.6)	(1.5—7.5)
	4	10—32	10—35	(4.1—13)	(4.5—16)
	6	13—40	14—45	(5—15)	(6—19)
Быстрые нейтроны	≈2	200—500	350—900	—	—

Если сравнить радиационно- и фотостимулированные изменения оптической плотности в области фундаментального края поглощения [4-6], определяющиеся в обоих случаях в большей степени процессом создания пар диамагнитных дефектов сверх- и недокоординации [19], то обращает на себя внимание факт более существенного потемнения ХСП при фотовоздействии. Кроме того, по данным длинноволновой ИК спектроскопии, с быстрым Фурье-преобразованием интенсивность гамма-наведенной оптической плотности в области колебаний гомо- и гетерополярных связей матрицы стекла значительно уменьшается по сравнению с аналогичной величиной фотонаведенного сигнала [20, 21]. Эти обстоятельства позволяют предположить, что процесс атомных смещений, протекающий в As₂X₃ лишь при высокоэнергетическом облучении и отсутствующий при фотовоздействии, способствует аннигиляции определенной части дефектов сверх- и недокоординации.

В исследуемых нами ХСП такими диамагнитными дефектами являются



Изменения оптической плотности D_0 свежеприготовленных (1) и гамма-облученных дозой 10^6 Гр тонких пленок As₂S₃ (2) в многократных циклах фотопотемнения ($m=1, 3, 5$) и термопротравления ($m=2, 4, 6$).

пары атомов, обладающие избыточным положительным или отрицательным электрическим зарядом (обозначается верхним индексом): (As₃⁺, X₃⁻), (As₄⁺, X₁⁻), (As₅⁺, As₄⁻) и (X₁⁻, X₃⁺) [21]. Координационное число для каждого из них (нижний индекс) отличается на единицу от координационного числа атомов в нормально увязанной структурной сетке с полностью насыщенными ковалентными связями. Согласно [22], концентрация данных дефектов в фотоэкспонированных тонких пленках ХСП стехиометрического состава достигает 10^{20} см⁻³. В то же время результаты исследования ЭПР [1], оптического поглощения [23] и фотоиндуцированных эффектов в гамма-облученных образцах ХСП [24] свидетельствуют о возможности стабилизации в них и других типов дефектных пар. Обладая только пониженной координацией, такие дефекты формируют новое квазиустойчивое структурное состояние подобно тому, как это происходит при конденсации испаряющегося вещества ХСП на подогретой подложке [6]. Ввиду того что средняя ковалентная увязанность атомов полимерного каркаса халькогенидного стекла при этом понижается, данные дефекты можно классифицировать как продукты неравновесного разрыва химических связей. Для стеклообразного As₂X₃ в рамках модели случайной структурной сетки [19] дефектами недокоординации являются (As₂⁺, X₁⁻), (As₂⁻, As₂⁺) и (X₁⁻, X₁⁺). Аннигиляция пары дефектов недокоординации требует

преодоления определенного энергетического активационного барьера. Поэтому при комнатной температуре такие дефекты достаточно стабильны. Их исчезновение может инициироваться термоотжигом, когда восстанавливается разрушенная химическая связь [1, 6, 23], или фотоэкспонированием ХСП, когда дефекты недокоординации становятся дополнительным источником центров фотопотемнения, создавая канал радиационной сенсбилизации [24].

Так как смещение одного атома по ударному механизму будет сопровождаться образованием нескольких дефектов недокоординации, то концентрация последних при $D \sim 10^7$ Гр может достигать 10^{19} см⁻³, т. е. составлять несколько процентов от числа центров фотопотемнения. Это согласуется с результатами изучения радиационной сенсбилизации фотоиндуцированных эффектов в тонких пленках ХСП [24]. Действительно, относительное увеличение амплитуды фотопотемнения гамма-облученных пленок As₂S₃ в зависимости от величины поглощенной дозы и технологической предыстории образцов составляет 5—10 % (см. рисунок).

Значительное увеличение чувствительности и уровня записи дифракционных решеток было обнаружено на пленках трисульфида мышьяка, подвергнутых нейтронному облучению флюенсом $\Phi_n = 10^{17}$ см⁻² [25]. Как видно из таблицы, концентрация смещенных атомов при таких флюенсах достигает $(2-9) \cdot 10^{19}$ см⁻³. Следовательно, и в этом случае радиационное очувствление тонких пленок может быть связано с образованием дефектов по ударному механизму.

В ряде работ [26-29] отмечается появление в халькогенидных стеклах после нейтронного и высокоэнергетического ($E = 2-6$ МэВ) электронного облучений при флюенсах $\Phi \sim 10^{17}$ см⁻² кристаллических включений, вакансионных кластеров, трещин, микроскопических пор и других макродефектов, что также находит объяснение в рамках вышеизложенного. В частности, при энергиях электронов порядка 6 МэВ при $\Phi = 10^{17}$ см⁻² n_d^e может достигать $(4-5) \cdot 10^{18}$ см⁻³, и так как при этом каждый электрон смещает несколько атомов стекла, то одним из каналов образования макродефектов, по-видимому, служат каскады атомных смещений. При более низких флюенсах (10^{16} см⁻²) n_d^e на порядок меньше (см. таблицу) и макродефекты, согласно [25], не образуются. Следовательно, при очень высоких флюенсах облучения, несмотря на рост концентрации фоточувствительных дефектных центров, необратимые радиационно-структурные превращения могут вызывать деградацию регистрационных параметров ХСП.

Таким образом, в As₂X₃ благодаря малым значениям пороговой энергии ($T_d = 4-10$ эВ) концентрация смещенных атомов достигает значительных величин: n_d^e [см⁻³] = $(3-15) \Phi_n$ [см⁻²] ($E_n \sim 1.25$ МэВ), n_d^i [см⁻³] = $(6-44) \cdot 10^9 D_\gamma$ [Гр] ($E_\gamma \sim 1.25$ МэВ), n_d^i [см⁻³] = $(200-900) \Phi_n$ [см⁻²] ($E \sim 2.0$ МэВ) и вносит заметный вклад в радиационно-стимулированные изменения их свойств. Процесс атомных смещений является одним из основных факторов, определяющих различия фото- и радиационно-структурных превращений, и способствует частичной аннигиляции дефектов сверх- и недокоординации, образующихся в результате разрыва химических связей, а также формированию дефектов другой природы. Предполагается, что в качестве последних могут выступать чувствительные к фотовоздействию дефекты недокоординации (As₂⁺, X₁⁻), (As₂⁻, As₂⁺) и (X₁⁻, X₁⁺), образующие канал радиационной сенсбилизации.

Список литературы

- [1] Матковский А. О., Шварц К. К., Пирогов Ф. В., Шпотюк О. И., Савицкий И. В. // Препринт ИФ АН ЛатвССР. ЛАФЙ-142. Саласпилс, 1988. 42 с.
- [2] Матковский А. О., Шпотюк О. И. // ЖПС. 1989. Т. 50. № 3. С. 448—453.
- [3] Шпотюк О. И. // Укр. физ. журн. 1989. Т. 32. № 4. С. 509—512.
- [4] Шварц К. К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. Рига, 1986. 232 с.
- [5] Любин В. М. // АвтOMETрия. 1988. № 4. С. 18—28.

- [6] Корнелюк В. Н., Савицкий И. В., Хируненко Л. И., Шпотюк О. И., Ясковец И. И. // ЖПС. 1989. Т. 50. № 3. С. 444—448.
- [7] Макаревич В. С., Лукьянова А. И., Рубинов В. М., Султанов Х. А., Фелицант В. Р. // Оптико-электронные методы обработки изображений / Под ред С. Б. Гуревича и В. К. Соколова. Л., 1983. С. 176—179.
- [8] Кинчин Г. Н., Пиз Р. С. // УФН. 1956. Т. 40. № 4. С. 590—615.
- [9] Узбиский С. Б., Холявка Р. М., Матковский А. О., Сугак Д. Ю., Улманис У. А., Витрук Л. Е., Литвиненко В. И., Копко Б. Н. // Изв. АН ЛатвССР, сер. физ.-техн. наук. 1989. № 6. С. 12—19.
- [10] Маклецов А. А., Улманис У. А., Шлихта Г. А. // Препринт ИФ АН ЛатвССР, ЛАФИ-065. Саласпилс, 1984. 33 с.
- [11] Oen O. S., Holmez D. K. // J. Appl. Phys. 1959. V. 3. N 2. P. 1289—1295.
- [12] Радиационная дозиметрия / Под ред. Дж. Хайна и Г. Браунелла. М., 1958. 758 с.
- [13] Точечные дефекты в твердых телах / Под ред. Б. И. Болтакса, Т. В. Мащовца, А. Н. Орлова. М., 1979. 379 с.
- [14] Емцев В. В., Мащовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 246 с.
- [15] Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Рига, 1985. 244 с.
- [16] Клиninger М. И. Чтения памяти А. Ф. Иоффе. Л., 1986. С. 53—72.
- [17] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М., 1986. 556 с.
- [18] Матковский А. О. // Изв. АН ЛатвССР, сер. физ.-техн. наук. 1990. № 3.
- [19] Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. М., 1982. С. 268—310.
- [20] Шварц К. К., Шпотюк О. И., Корнелюк В. Н., Шунин Ю. Н. // Изв. АН ЛатвССР, сер. физ.-техн. наук. 1990. № 1.
- [21] Шпотюк О. И., Корнелюк В. Н., Ковальский А. П., Савицкий И. В. // Материалы IX Междунар. конф. «Некристаллические полупроводники-89». Ужгород, 1989. Ч. 2. С. 141—143.
- [22] Танака К. // Автометрия. 1988. № 4. С. 12—17.
- [23] Шпотюк О. И. // ЖПС. 1987. Т. 46. № 1. С. 122—126.
- [24] Шпотюк О. И., Корнелюк В. Н. // Тез. докл. V Всес. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Черногловка, 1988. Т. 3. С. 53.
- [25] Андриеш А. М., Жорник В. П., Миронос А. В., Смирнова А. С. // Квант. электр. 1985. Т. 12. № 9. С. 1948—1951.
- [26] Калинин С. И., Кеслер Л. Г., Савченко Н. Д. // Тез. докл. Всес. конф. «Стеклообразные полупроводники». Л., 1985. С. 304—305.
- [27] Сарсембинов Ш. Ш., Гуральник Р. М., Жакупбеков Б. С. // Физ. и химия стекла. 1987. Т. 13. № 1. С. 143—145.
- [28] Андриеш А. М., Кулаков Е. В., Куляк И. П. // Квант. электр. 1985. Т. 12. № 9. С. 1981—1983.
- [29] Винокуров А. Я., Гаркавенко А. Н., Литицкая Л. И. // Автометрия. 1988. № 5. С. 28—31.

Поступило в Редакцию
28 декабря 1989 г.