

- [1] Бокос Ю. С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты. М.: Радио и связь, 1982. 136 с.
 [2] Календарев Р. И., Ольшвангер Б. А., Эйбус Я. А. // Успехи научной фотографии. 1980. Т. XX. С. 71—76.
 [3] Сазонов А. И., Календарев Р. И., Эйбус Я. А. // ЖНиПФик. 1983. Т. 28. Вып. 5. С. 334—338.
 [4] Канцурев В. Л. // Поверхность. 1983. Т. 28. Вып. 5. С. 50—56.
 [5] Зверьков А. К., Канцурев В. Л., Кривцов А. А., Шляпцева А. С. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 5. С. 975—977.
 [6] Сазонов А. И., Календарев Р. И. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1983. № 3. С. 35—40.
 [7] Календарев Р. И., Ольшвангер Б. А., Сазонов А. И., Эйбус Я. А. А. С. 763841. БИ. 1980. № 34.
 [8] Zigler A., Zmora H., Spector N. et al. // Opt. Soc. Amer. 1980. Vol. 70. N 1. P. 129—133.
 [9] Clark W., Gersten M., Katzenstein I. et al. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. N 6. P. 4033—4104.
 [10] Аглицкий Е. В., Гольц Э. Я., Левыкин Ю. А. и др. // Опт. и спектр. 1979. Т. 46. Вып. 6. С. 1043—1048.

Латвийский государственный
университет им. П. Стучки
Рига

Поступило в Редакцию
23 июня 1988 г.

05; 07

Журнал технической физики, т. 59, в. 6, 1989

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Д. Т. Алимов, В. Я. Гольдман, Б. Л. Оксенгендлер, П. К. Хабибуллаев

Известно [1], что твердое тело в поверхностно-активных средах может существовать в виде массивного образца либо в виде дисперсии. Последнее состояние термодинамически устойчиво при выполнении условия $\Delta F_0 = \alpha a - \beta kTA^3 < 0$, здесь ΔF_0 — увеличение свободной энергии системы при диспергировании; первое слагается учитывает дополнительную энергию, возникающую при образовании поверхности диспергировавшей фазы, второе — возрастание энтропии при равномерном распределении множества диспергировавших частиц в объеме дисперсионной среды; α — плотность поверхностной энергии, α и β — константы порядка единицы. При этом необходимо, чтобы критический размер дисперсных частиц $\delta_0 = 1/A_0 = \sqrt{3\beta kT/\alpha}$ был существенно больше молекулярных размеров.

1. Термодинамические соотношения

Рассмотрим теперь полупроводниковую дисперсную фазу, содержащую N_d и N_a донорных и акцепторных состояний на единицу объема, плотность поверхностных состояний у которой N_s . Свободная энергия диспергирования определяется $\Delta F = \Delta F_0 + \delta F$, где добавка δF обусловлена локализацией электронов их энтропией на поверхностных уровнях

$$\delta F = -\varepsilon_d N_d \Delta v_d - \varepsilon_a N_a \Delta v_a - \varepsilon_s N_s \Delta v_s - kT \Delta n \ln \frac{N_c}{n} - kT \Delta p \ln \frac{N_v}{p} +$$

$$+ kT N_d \Delta v_d \ln \frac{v_d}{2(1-v_d)} + kT N_a \Delta v_a \ln \frac{2v_a}{1-v_a} + kT N_s A \left[v_s \ln v_s + (1-v_s) \ln \frac{1-v_s}{2} \right], \quad (1)$$

где ε_d , ε_a , ε_s — энергии донорных, акцепторных и поверхностных состояний, отсчитанные от дна зоны проводимости; v_d , v_a , v_s — концентрации электронов на соответствующих уровнях; Δv_d , Δv_a , Δn и Δp — изменения вероятностей заполнения уровней и концентраций носителей в разрешенных зонах при образовании дополнительной поверхности.

2. Влияние лазерного излучения на барьер диспергирования

В обсуждаемой схеме действие лазерного излучения сводится к возбуждению в разрешенные зоны носителей заряда, которые, релаксируя через поверхностные состояния, частично компенсируют поверхностную энергию и изменяют энтропию поверхностных состояний. В адиабатическом приближении энергетический барьер диспергирования находится из выражения $d\Delta F/dA=0$, в котором вероятности заполнения локальных уровней и концентрации носителей заряда определяются кинетическими уравнениями; последние для случая донорного полупроводника и межзонного поглощения света имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} &= f - \kappa p N_d \nu_d, \\ \frac{\partial (N_d \nu_d)}{\partial t} &= \xi N_d (1 - \nu_d) n - \xi N_d \nu_d N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{kT}\right) - \kappa p N_d \nu_d, \\ \frac{\partial (N_s A \nu_s)}{\partial t} &= N_s A (1 - \nu_s) n - N_s A \nu_s N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{kT}\right). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь f — интенсивность, ξ и κ — сечения электронного и дырочного захватов донорным уровнем, N_c и N_v — плотности состояний в разрешенных зонах, ε_g — ширина запрещенной зоны. Полагая при стационарном возбуждении $\partial n/\partial t=0$, $\partial p/\partial t=0$, с учетом уравнения электронейтральности находим концентрации носителей на уровнях и в разрешенных зонах, в частности $\nu_s = \nu_{s0} + \eta f$, где

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{kT}\right)}{2\kappa N_d^2}, \\ \nu_{s0} &= 1 - \sqrt{\frac{N_c}{N_d}} \exp\left(-\frac{2\varepsilon_s + \varepsilon_d}{kT}\right). \end{aligned}$$

Зависимость ν_s , n и p от f определяется в общем случае типом электронной релаксации полупроводника, в частности при бимолекулярной релаксации $\nu_s \sim f^{0.5}$.

Подставляя найденные значения, находим, что в области параметров, где изменение объемной плотности поверхностных состояний не меняет сильно электронную подсистему ($N_s A \ll N_d$), лазерное излучение приводит к уменьшению энергетического барьера диспергирования

$$\Delta F_{\max} = \Delta F_{\max}^{(0)} \left(1 - \frac{\frac{3}{2} \varepsilon_s N_s \eta f}{\sigma - \varepsilon_s N_s \nu_{s0}} \right). \quad (3)$$

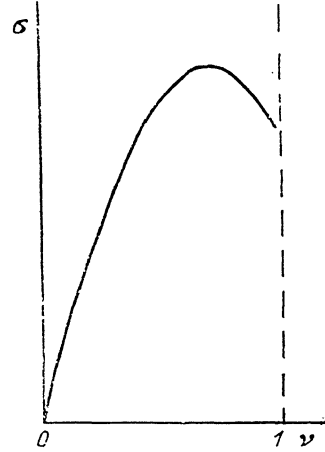
Полагая $f \sim 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $N_s \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $\varepsilon_s \sim 1 \text{ эВ}$, $\sigma \sim 10^2 \text{ эрг/см}^2$, находим изменение барьера $(\Delta F_{\max} - \Delta F_{\max}^{(0)})/\Delta F_{\max} = 20\%$.

3. Режим безактивационного диспергирования

Отметим, что наличие электронных поверхностных состояний при выполнении условия

$$\sigma < \varepsilon_s N_s \nu_s - kT N_s \left[\nu_s \ln \nu_s + (1 - \nu_s) \ln \frac{1 - \nu_s}{2} \right] \quad (4)$$

приводит к возможности спонтанного безбарьерного диспергирования. На рисунке представлена фазовая диаграмма этого процесса. Диспергирование при параметрах, соответствующих точкам выше кривой, требует преодоления энергетического барьера, в противном случае оно происходит безбарьерно (точки ниже кривой). В частности, при $\sigma \sim 20 \text{ эрг/см}^2$, $kT \sim 0.05 \text{ эВ}$ спонтанное диспергирование должно быть эффективно при $\nu > 0.07$, в случае $\sigma \sim 50 \text{ эрг/см}^2$ — только при $\nu > 0.35$. Наиболее эффективно процесс протекает при диспергировании в поверхностно-активных средах, в которых величина σ аномально мала вплоть до значений 0.1 эрг/см^2 . Воздействие света, меняя заселенность поверхностных состояний, может вызвать переход в состояние безбарьерного диспергирования либо обратно в зависимости от исходного положения системы на фазовой диаграмме. При достаточно малых зна-



чениях с переходом к безбарьерному диспергированию происходит при $f = (\alpha \sigma - \epsilon_s N_s \nu_{s0}) / \epsilon_s N_s \eta$. Для материалов с параметрами, аналогичными указанным в разделе 3, переход к спонтанному диспергированию возможен при интенсивности света $f = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

4. Роль механической и электронной энтропии в диспергировании

Согласно [1], основная причина диспергирования — возрастание энтропии при перемещении частиц во внешней среде. В полупроводниковом материале уменьшение свободной энергии может достигаться также за счет возрастания энтропии распределения электронов по поверхностным уровням. В хорошо скомпенсированном полупроводнике при большой ширине запрещенной зоны изменение объемной плотности поверхностных состояний приводит к изменению электронного равновесия в кристалле. В частности, при $N_s A \ll N_d$, n имеем $\nu_d = 1 - (\gamma / N_d - N_s A)$, $\gamma = \text{const}$. Это приводит, с одной стороны, к повышению энергии диспергирования за счет уменьшения заполнения поверхностных состояний и соответственно степени компенсации поверхностной энергии, с другой — к облегчению диспергирования за счет изменения энтропийного члена. Аналоги процесса: самокомпенсационное создание точечных дефектов [2] и фазовый переход в поликристаллическое состояние в полупроводниках [3]. Диспергирование эффективно только при слабой зависимости электронной подсистемы от A : $N_d / \eta > \exp(\epsilon_s / kT)$.

При выполнении условия $(kT / \epsilon_s)^{0.5} > (N_d / N_s)(1 / \eta \ln(N_d / \eta))$ диспергирование определяется не условием повышения механической энтропии $\sim A^3$, а электронной составляющей, пропорциональной A^2 . Электронный барьер при этом определяется

$$\Delta F_{\text{max}}^{(e)} = \frac{\sigma^2}{2kT} \left(\frac{N_d}{N_s} \right)^2 \frac{1}{\eta \ln \left(\frac{N_d}{\eta} \right)}. \quad (5)$$

Описанное выше лазерное регулирование степени дисперсности, по-видимому, имеет отношение как к разрушению массивных сред в поверхностно-активных средах, так и к получению вещества непосредственно в дисперсной фазе. Последнее наблюдалось, в частности, в экспериментах [4] по лазерному управлению функцией распределения по размерам зерен полупроводниковых оксидов.

5. Возможные проявления стимулированного диспергирования

Круг материалов, пригодных для наблюдения эффектов электронно-стимулированного диспергирования, должен отвечать ряду условий. Это материалы, в которых достаточно ясно проявляется эффект Ребиндера. Поверхностная энергия этих материалов мала либо сильно уменьшается в поверхностно-активных средах. Отметим германий и графит в присутствии жидких золота и кремния, кристаллы нафталина в бензоле, гидроокиси магния в парах воды. Поверхностная энергия этих веществ падает до десятков единиц эрг/см². В то же время в искомым материалах должны быть проявления самокомпенсации проводимости. Это означает, что затрата энергии на образование поверхности должна быть в значительной мере компенсирована выделением энергии при захвате электронов на поверхностные состояния. Последнее возможно для полупроводников с глубокими уровнями и достаточной шириной запрещенной зоны, при низких энергиях дефектообразования. Ограничения на температуру и ширину запрещенной зоны, присущие процессу самокомпенсации, могут быть несущественны при лазерном иницировании светом с большими энергиями кванта.

Литература

- [1] Ребиндер П. А., Шукин Е. Д. // УФН. 1982. Т. 108. Вып. 1. С. 3—42.
- [2] Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1969. 185 с.
- [3] Эпштейн Э. М. // ФТТ. 1981. Т. 23. Вып. 8. С. 2334—2336.
- [4] Алимов Д. Т., Гольдман В. Я., Журавский В. Л. // Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по лазерной химии. Звенигород, 1985.

Институт ядерной физики
АН УзССР
п. Улугбек
Ташкент

Поступило в Редакцию
2 сентября 1987 г.
В окончательной редакции
14 апреля 1988 г.