

2. Ануфриев В.А., Яхно О.М., Петухов А.Д. К характеру двухслойного течения расплавов полимеров // Тез. докл. Всесоюзн. симпозиум по реологии. - Гомель, 1974. - Ч. I. - С. 218 -228.
3. Ануфриев В.А., Яхно О.М., Петухов А.Д. Регулирование потоков при двухслойном течении неньютоновских жидкостей в формирующем инструменте //Хим. машиностроение: Респ. межвед. науч. - техн. сб. - 1977. - Вып. 26. - С. 70 - 74.
4. Воронцов Е.Г., Яхно О.М. Исследование нестабилизированного многослойного пленочного течения //Хим. машиностроение: Респ. межвед. науч. - техн. сб. - 1985. - Вып. 41.- С. 23 -28.
5. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров. - М.: Химия, 1979. - 365 с.
6. Экспериментальные исследования начального участка при двухслойном течении вязких жидкостей / В.А.Ануфриев, Ю.Е.Лукач, А.Д.Петухов, О.М.Яхно // Гидравлика и гидротехника: Респ. межвед. науч. - техн. сб. - 1977. - Вып. 24. - С. 85-90.
7. Sornberger G., Vergnes B., Agassant J.F., Coextrusion flow of two molten polymers between parallel plates: non isothermal computation and experimental study //Polym. Eng. and Sci., - 1986. - v. 26. - № 10. - P. 682-689.
8. Wei E.He, Malone M.F., Winter H.H. Simulation of welding flows in a slit. Part 1: Kinematics // Polym. Eng. and Sci., - 1986. - v. 26. - 16 14. - P. 1012-1019.

УДК: 539.213, 539.216.2

В.О. Балицька, к.ф.-м.н., с.н.с. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності), М.В. Шпотюк, О.Й. Шпотюк, д.ф.-м.н., професор (Науково-виробниче підприємство „Карат”)

КОНФІГУРАЦІЙНО-КООРДИНАТНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСУ ДЕГРАДАЦІЙНО-РЕЛАКСАЦІЙНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛАХ, ЗУМОВЛЕНИХ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИМИ ТЕРМОРАДІАЦІЙНИМИ ВПЛИВАМИ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ ПОЖЕЖОНЕБЕЗПЕЧНИХ УМОВАХ

Розвинуто універсальну конфігураційно-координатну модель для опису екстремальних деградаційно-релаксаційних структурних перетворень в халькогенідних напівпровідникових склах. В рамках цієї моделі припускається, що структурні вузли матриці скла в залежності від високо-енергетичних терморадіаційних впливів можуть перебувати в одному з трьох станів: основному, збудженому і метастабільному, між якими можливі випромінювальні та безвипромінювальні переходи

Сучасний науково-технічний прогрес і розширення виробничої діяльності людини з використанням енергомістких технологій збільшують ризик аварійних і екстремальних ситуацій. В цих умовах особливого значення набуває своєчасний моніторинг навколишнього середовища, забезпечення точності і надійності приладів та обладнання, що використовуються при його проведенні і, як наслідок, пошук та дослідження матеріалів з високим рівнем стабільності, що використовуються при цьому.

Одними з таких матеріалів є халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН), що широко використовуються в системах оптичного запису інформації та дозиметрії високоенергетичного іонізуючого випромінювання. Унікальною властивістю ХСН є, насамперед, їх аномальна чутливість до дії зовнішніх факторів, серед яких домінує місце займають «міжщільніне» фото- та радіаційне експонування [1-3]. Вважається, що ця особливість зумовлена: 1) стеричною гнучкістю, властивою склоподібній сітці з низькою

атомною координацією (атоми халькогену в склоподібній матриці ХСН є, як правило, двокоординованими); 2) відносно великим внутрішнім вільним об'ємом (надлишок внутрішніх структурних пустот у порівнянні з термодинамічно врівноваженим кристалічним аналогом); 3) специфікою електронних станів, локалізованих поблизу вершини валентної зони [4].

Як було показано в [5-9], високоенергетичне опромінення ХСН викликає істотні зміни їх мікротвердості, електричних параметрів та фотопровідності, показника заломлення, швидкості акустичних хвиль, краю фундаментального оптичного поглинання, температури склування та параметрів структурної релаксації склопереохолодженої рідини, контрастності та тривалості оптичного запису, порогу перемикання від низько- до високопровідного станів тощо. Поряд з цим, все частіше доводиться констатувати, що при використанні ХСН спостерігається і ряд негативних ефектів їх часової нестабільності, які прийнято класифікувати як "нативні", тобто ефекти релаксації, зумовлені розпадом післятехнологічних структурних утворень, так і індуковані, пов'язані з розпадом структурних форм, створених дією зовнішніх факторів. В будь-якому випадку, очевидною причиною релаксації ХСН до більш рівноважного стану (навіть в нормальних умовах їх зберігання при так званому фізичному старінні) є метастабільність склоподібного стану речовини, тобто збереження головних ознак переохолодженої рідини в структурно-замороженій матриці скла. Як наслідок, для ХСН характерні термічно-активовані явища старіння, тобто деградація їх фізичних властивостей, – поступове наближення ентальпії скла до рівноважних станів переохолодженої рідини в процесі довготривалої ізотермічної витримки.

Наявність часово-залежних релаксаційно-деградаційних процесів суттєво ускладнює феноменологічний опис індукованих явищ в ХСН. До цього часу вдалося пояснити лише окремі ефекти зовнішньо-індукованого впливу, зокрема, рекомбінації нерівноважних носіїв [10], фотопотемніння [11,12], зростання фотоструму при поглинанні світла в стехіометричних сульфідах та селенідах миш'яку [13], фотоіндуковані ефекти в тонких плівках As_2S_3 [14] тощо. Проте ці моделі не можуть претендувати на універсальність, адекватно описуючи лише один певний тип процесів без врахування всіх особливостей супутньої релаксації.

В даній роботі розвивається принципово альтернативна модель для опису комплексних ефектів зовнішньо-індукованих впливів в ХСН, яка враховує як "нативну", так і індуковану метастабільність (принцип загальності), можливість реалізації вертикальних, горизонтальних, випромінювальних і безвипромінювальних переходів (принцип селективності), а також співвідношення між відповідними потенціальними бар'єрами основного та метастабільних станів для опису складних активаційних процесів (принцип кількості).

В рамках запропонованої моделі всі види відомих радіаційно-індукованих ефектів в ХСН розділено на дві основні групи – безпосередньо ті, що відбуваються під дією радіації (*in-situ* або тимчасові), та пост-радіаційні або ті, що залишаються після припинення опромінення зразка (*ex-situ* або метастабільні). В свою чергу, останні поділяють на часово-нестабільні (тобто ті, що змінюються з часом після припинення опромінення) та температурно-відновлювальні (тобто такі, які усуваються лише під дією підвищених температур, як правило близьких до температури склування).

Взявши за основу положення про можливість перебування атомних вузлів ХСН в одному з трьох базових станів – основному, збудженому (*in-situ*) або/та метастабільному (*ex-situ*), – всім можливим структурним станам поставлено у безпосередню відповідність на конфігураційно-координатній площині певний геометричний образ – параболу або її близькі видозміни (ди-, три-, чотири- чи мультипараболу в залежності від специфіки цього структурного стану). Таким чином, вдається побудувати універсальну конфігураційно-координатну діаграму для опису індукованих структурних перетворень в ХСН, що враховує

залежність енергетичних характеристик E можливих атомних станів від деякої узагальненої конфігураційної координати q , наприклад певного геометричного параметру, який адекватно описує локальну конфігурацію тієї чи іншої сукупності атомних вузлів (див. рис. 1).

Основний (початковий або немодифікований) стан X атомних вузлів ХСН є найбільш термодинамічно вигідним, в зв'язку з чим він займає найнижче положення по шкалі енергій E (рис. 1). Всі інші стани, що займають вище енергетичне положення є часово- або температурно-нестабільними. Атомні вузли, які відповідають цим станам, поступово релаксують з них в основний стан, викликаючи відповідний неконтрольований дрейф фізико-хімічних властивостей ХСН. Швидкість і ефективність таких релаксаційних процесів визначаються кількісними параметрами відповідних атомних станів, зокрема їх енергетичними бар'єрами з основним або проміжним більш рівноважним станом (першим нижчим за енергією станом, в який відбувається перехід).

Зупинимось більш детально на основних елементах конфігураційно-координатної діаграми, показаної на рис. 1.

Перший елемент (початковий або основний стан атомних вузлів) представлений багатоямною параболою $X-Y-Z_1-Z_2\dots$, причому найглибший стан X відповідає найстабільнішій атомній конфігурації, що може бути реалізована в процесі довготривалого фізичного старіння ХСН в природних умовах (понад декілька десятків років). Інша група початкових станів (Y, Z_1, Z_2, \dots) характеризується нижчими потенціальними бар'єрами, між якими можуть здійснюватися термічно-активовані переходи типу тунелювання через бар'єр (проходження частинки через потенціальний бар'єр у випадку, коли бар'єр вищий за повну енергію частинки).

Такі процеси, як правило зв'язані з релаксацією атомних вузлів в рамках так званих двох ямних потенціалів. Так, зокрема, в халькоген-збагачених ХСН такі переходи пов'язані з шарнірністю атомів халькогену в межах ланцюгів чи кілець [4]. Як результат, атомна структура ХСН ущільнюється, в ній з'являється надлишковий (вільний) об'єм, «витіснення» якого є основною причиною релаксації всієї структури скла. Атомна матриця ХСН при цьому ущільнюється, наближаючись за всіма структурно-чутливими параметрами до характеристик основного структурного стану X .

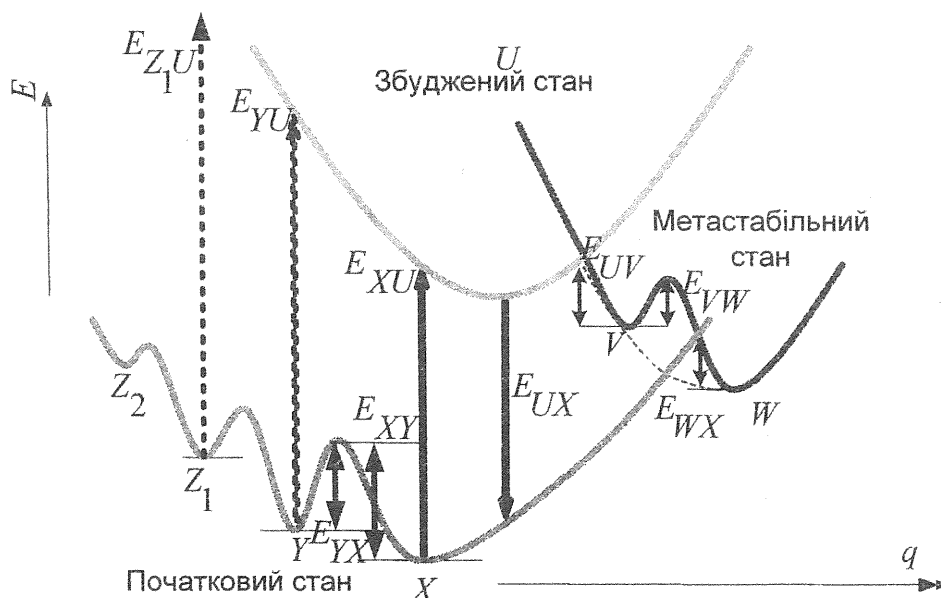


Рис. 1. Універсальна конфігураційно-координатна діаграма для опису структурних перетворень в ХСН

Для більшості ХСН сумарна кількість параболічних мінімумів в початковому стані дорівнює трьом, відповідаючи процесам коротко- та довготермінового фізичного старіння [15,16]. В загальному ж випадку таких параболічних станів може виникати значно більше, у відповідності до структурної різноманітності ХСН, причому енергетичні бар'єри квазіпарабол зменшуються в міру віддалення від квазіпараболи X , тобто:

$$\Delta E_{XY} > \Delta E_{YX} > \Delta E_{Z_1Y} > \dots > \Delta E_{Z_n Z_{n-1}}. \quad (1)$$

В нормальних умовах крім найнижчого стану X існує ще хоча б один стабільний стан Y , який задовольняє співвідношенню:

$$kT \ll \Delta E_{YX}. \quad (2)$$

Всі інші підстани основного стану Z_1, Z_2, \dots за нормальних умов є переважно нестабільними, характеризуючись достатньо низьким енергетичним бар'єром порядку $\sim kT$. Переходи атомних вузлів через бар'єр $Z_n \rightarrow \dots \rightarrow Z_2 \rightarrow Z_1 \rightarrow Y$ відповідають процесам короткотермінового фізичного старіння, а перехід через бар'єр із стану Y в стан X – процесу довготермінового фізичного старіння [15,16].

Кінетика обох процесів (коротко- та довготермінового фізичного старіння) повністю визначається висотою відповідних потенціальних бар'єрів на конфігураційно-координатній діаграмі рис. 1. Відмітимо, що довготермінове фізичне старіння можливе лише в тих ХСН, для яких існує друга квазіпарабола Y , стабільна при нормальних умовах витримки зразків, що властиво для стекл з середнім числом обмежень Лагранжівських ступенів вільності на атом $n_c < 3.0$ [17]. В ХСН, для яких $n_c = 3.0$, квазіпарабола Y зливається з першою квазіпараболою X . Іншими словами, в таких ХСН існує лише один стабільний при нормальних умовах підстан, забезпечуючи таким чином їх стабільність до фізичного старіння.

Наступний елемент конфігураційно-координатної діаграми – збуджений стан – може бути представлений одноямною параболою з достатньо широкими гілками у відповідності до сильної електрон-фонової взаємодії, властивої ковалентно-по'вязаним матрицям ХСН (рис.1). Незважаючи на різноманітність зовнішніх впливів, які можуть викликати ті чи інші зміни властивостей ХСН, цей стан є моноямним.

Між основним та збудженим станом можуть відбуватися тільки прямі вертикальні переходи E_{XU}, E_{YU}, E_{ZU} (типу Франк-Кондонівських переходів), найкоротший з яких E_{XU} відповідає процесові фотоіндукованого потемніння, викликаного експонуванням ХСН міжцилінним випромінюванням. Цей же перехід відповідає смузї збудження фотолюмінесценції, що супроводжується структурною релаксацією атомів або їх комплексів до дна параболи U і відповідною зміною конфігураційної координати q . При низьких температурах і значній заселеності збудженого стану U може відбуватися випромінювальний перехід типу E_{UX} , який відповідає люмінесценції ХСН (різниця енергій між E_{XU} та E_{UX} може бути поставлена у відповідність до Стоксівського зсуву люмінесценції [4]).

Третій елемент конфігураційно-координатної діаграми відповідає довготривалим метастабільним станам ХСН, пов'язаним із суттєвою перебудовою їх структури. Цей стан теж можна представити параболою, яка розщеплюється на дві квазіпараболи W і V у відповідності до типу дефектних центрів (рис.1). Квазіпарабола W відповідає близько розташованим дефектним парам типу IVAP (інтимні пари із змінною валентністю), а квазіпарабола V – дефектним парам типу VAP (пари із змінною валентністю) [4].

Як видно з рис.1, метастабільний стан має спільні точки як із збудженим станом, так і з початковим. Завдяки незначному енергетичному бар'єру між збудженим і метастабільними

станами $\Delta E_{UV} (\sim kT)$ при нормальних умовах атомні вузли можуть релаксувати із збудженого стану U в метастабільний стан $U-V$ (дефектний стан або стан самозахопленого екситону).

Із підстану V система може перейти і в основний стан X , тобто електронне збудження може розпастися. Випромінювальний перехід типу E_{VX} при нормальних умовах не існує внаслідок дуже малого потенціального бар'єру ΔE_{VW} :

$$\Delta E_{VU} < \Delta E_{VW} \ll kT. \quad (3)$$

Практично, це означає, що час життя атомних вузлів в підстані V є екстремально малим і всі атомні вузли трансформуються із цього підстану або в підстан W , або в основний стан X . Якщо енергетичний бар'єр ΔE_{WX} є малим ($\Delta E_{WX} < kT$), то всі дефектні підстани W анігілюють в основний стан X . Якщо ж $\Delta E_{WX} > kT$, то формуються стабільні дефектні підстани W , які зникають лише при термічній обробці (щоб подолати бар'єр ΔE_{WX}).

Аналітично баланс оптичного переходу із метастабільного стану в основний може бути представлений таким диференціальним рівнянням:

$$\frac{dN_2}{dt} = Q(\sigma_1 N_1 - \sigma_2 N_2) - \frac{N_2}{\tau}, \quad (4)$$

де N_1, N_2 – число молекулярних фрагментів в основному і метастабільному станах, відповідно;

Q – потік фононів;

σ_1, σ_2 – поперечні перерізи фотонного поглинання (Франк-Кондонівські переходи з початкового в метастабільний стани і навпаки);

τ – час життя метастабільного стану, який визначається термічно-активованим надбар'єрним переходом з експоненціальною залежністю від температури:

$$\tau^{-1} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \quad (5)$$

де Δ – висота бар'єру для метастабільного стану, ν – ймовірність тунельного переходу за одиницю часу, яка чисельно рівна добутку частоти коливань частинки всередині потенціальної ями на ймовірність проходження через бар'єр (ця ймовірність тим більша, чим менша маса частинки, вужчий потенціальний бар'єр і чим менше енергії не вистачає частинці, щоб досягнути висоти бар'єру).

Представлена конфігураційно-координатна модель може бути використана для опису відомих радіаційно-індукованих процесів в ХСН, зокрема:

- часової нестабільності, що спостерігаються в опроміненому ХСН під час його зберігання в нормальних умовах після радіації (було розвинуто особливості кінетики радіаційно-індукованих оптичних ефектів пост-радіаційних ефектів „ex-situ”, що відповідають WX та VW переходам на конфігураційно-координатній діаграмі [18,19]);
- дозових залежностей радіаційно-індукованих оптичних змін, викликаних відповідними процесами формування координаційних дефектів;
- температурно-відновлювальних ефектів, викликаних додатковою температурною обробкою опромінених ХСН;
- комбінованих радіаційно-індукованих ефектів, що викликаються одночасними та послідовними зовнішніми впливами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Zhang X., Ma H., Lucas J. Application of chalcogenide glass bulks and fibres // *Journal Optoelectronics Advanced Materials.* – 2003. – Vol. 5. – 1327-1333.

2. Sanghera J.S., Aggarwal I.D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – Vol. 256-257. – P. 6-16.
3. Shpotyuk O.I., Matkovskii A.O. Radiation-optical properties of vitreous As_2S_3 // *Opto-Electronic Review*. – 1994. – Vol. 4. – P.100-103.
4. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела.- М: Мир, 1986.– 556 с.
5. Calemczuk R., Bonjour E. Gamma-ray induced relaxation in selenium glass. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1981. – Vol. 43. – P. 427-432.
6. Стародубцев С.В., Азизов С.А., Доморяд И.А., Пешиков Е.В., Хизниченко Л.П. Изменение механических характеристик некоторых твердых тел, подвергнутых воздействию γ -радиации // В сб.: Действие ядерных излучений на материалы. – М: АН СССР, 1962. – С. 347-354.
7. Доморяд И.А., Кайтназаров Д., Хизниченко Л.П. Действие гамма-облучения на упругие свойства стеклообразного трисульфида мышьяка // *Известия АН УзССР. Сер. физ.-мат. н.* – 1963. – № 5. – С. 87-89.
8. Шпотюк О.И., Скордева Е.Р., Головчак Р.Я., Памукчиева В.Д., Ковальский А.П. Радиационно-стимулированные изменения пропускания халькогенидных стекол $As_2S_3-Ge_2S_3$ // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1999. – Т. 66, №5. – С. 657-660.
9. Гуральник Р.М., Лантратова С.С., Любин В.М., Сарсембинов Ш.Ш. Электронно-стимулированные реверсивные изменения оптических свойств и микротвердости стеклообразного As_2S_3 // *Физика твердого тела*. – 1982. – Т. 24, №5. – С.1334-1337.
10. Street R.A. non-radiative recombination in chalcogenide glasses // *Solid State Communication*. – 1977. – Vol. 24, No 5. – P. 363-365.
11. Tanaka K., Odajima A. Configuration-coordinate model for photodarkening in amorphous As_2S_3 // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1981. – Vol. 46, No 3. – P. 259-268.
12. Tanaka K. Configurational and structural models for photodarkening in glassy chalcogenides // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1986. – No 6. – P. 779-786.
13. Toyosawa N., Tanaka K. Photocurrent enhancement in light-soaked As_2S_3 glass // *Solid State Communication*. – 1986. – Vol. 97, No 7. – P. 623-626.
14. Amin G.A.M. Experimental study and configuration-coordination model for photo-induced effects in amorphous As_2Se_3 films // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2001. – Vol. 62. – P. 921-926.
15. Golovchak R.Ya., Shpotyuk O.I., Kozdras A. On the reversibility window in binary As-Se glasses // *Physics Letters A*. – 2007. – Vol. 370. – P. 504-508.
16. Golovchak R.Ya., Kozdras A., Shpotyuk O.I. Physical ageing in glassy As-Se induced by above bandgap photoexposure // *Solid State Communications*. – 2008. – Vol. 145. – P. 423-426.
17. Thorpe M.F., Jacobs D.J., Chubynsky M.V., Philips J.C. Self-organization in network glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 266-269. – P. 859-866.
18. Balitska V., Filipecki J., Shpotyuk O., Swiatek J., Vakiv M. Dynamic radiation-induced effects in chalcogenide vitreous compounds // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol. 287. – P. 216-221.
19. Balitska V., Shpotyuk O. Mathematical description of ageing kinetics in topologically disordered solids // *Visnyk Lviv University: Ser. Physic*. – 2007. – № 40. – С. 287-292.