

ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ ГРАДІЄНТНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ СКЛОПОДІБНОГО Ge_2S_3 З УРАХУВАННЯМ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ ОДЕРЖАННЯ

Н.В. Юркович, М.І. Мар'ян

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
yurkovich@gala.net

Формування дисипативної тонкоплівкової структури на основі склоподібного Ge_2S_3 з модифікаторами Al, Bi описано нелінійними диференціальними рівняннями, які враховують динаміку числа частинок компонент модифікатора при наявності джерела атомного потоку, структурну неоднорідність (вакансії, мікропори) та дифузію частинок.

Ключові слова: дисипативна структура, модифікатор, стохастичне диференціальне рівняння, структурна гетерогенність.

Для виявлення нових і встановлення загальних закономірностей поведінки хімічних елементів-модифікаторів у неоднорідних тонкоплівкових і об'ємних структурах як термодинамічно відкритих системах [1-4], одержаних на основі склоподібних халькогенідів германія, проведено комп'ютерне моделювання та комплекс експериментальних досліджень фізичних властивостей. Запропоновано модель формування неоднорідних структур із заданим розподілом концентрації модифікатора по товщині плівки на основі склоподібного Ge_2S_3 .

Розглянемо динаміку зміни числа частинок компонент модифікатора системи N_{mod} при дії джерела G атомного потоку в процесі наплення протягом часу τ_p . Зміна числа частинок в інтервалі розмірів $L, L+dL$ атомів модифікатора в матриці визначається швидкостями випаровування компонент згідно співвідношення $V(L)g(L, \vec{r}, t)$, а повне число частинок - $4\pi \int_0^{\infty} L^2 V(L)g(L, \vec{r}, t)dL$ [5]. Атомний потік частинок змінюється з часом за певним законом, який можна варіювати (в даному випадку розглядається експоненціальний закон зміни):

$$G = g_{\text{source}} \cdot \exp(-mz) \quad (1)$$

де g_{source}, m – константи джерела частинок. Експериментально атомний потік модифікатора по товщині плівки описано виразом:

$$G_N = 3.513 \cdot 10^{22} \frac{a_1 P_g}{\sqrt{M_g T_g}} [\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}], \quad (2)$$

де P_g – рівноважний тиск насичених парів випаровуваної речовини (Al, Bi, Pb, Te), a_1 – коефіцієнт випаровування, M_g – молекулярна вага, T_g – температура випаровування [6].

Динаміка зміни числа частинок задається рівнянням, яке враховує динаміку числа частинок модифікатора за рахунок джерела атомного потоку, структурну неоднорідність матриці (наявність вакансій, мікропор) та дифузію частинок:

$$\frac{\partial N_{\text{mod}}}{\partial t} = G - 4\pi \int_0^{\infty} L^2 V(L)g(L, \vec{r}, t)dL + D_a \nabla^2 N_{\text{mod}} \quad (3)$$

Тут D_a – коефіцієнт дифузії, початкові та граничні умови в (3) визначаються технологічними умовами одержання.

Для визначення параметра m неоднорідного джерела атомного потоку моди-

фікатора скористаємось наступним наближенням. Нехай в момент часу $t=0$ джерело атомного потоку модифікатора визначається температурою випаровування модифікатора: $G_1 = G_1(T_g)$. За проміжок часу $t=t_m$ при зміні температури випаровування від T_B до T джерело атомного потоку модифікатора буде рівне $G_2(T) = G_1(T_g) \cdot e^{-mt_m}$.

Звідси визначаємо параметр m :

$$m = \frac{1}{t_m} \ln \frac{G_1(T_g)}{G_2(T)}.$$

Урахувавши співвідношення (2), отримаємо:

$$m = \frac{1}{2t_m} \ln \frac{T}{T_g} [c^{-1}]. \quad (4)$$

Із співвідношень (2-4) проведено розраху

нок розподілу атомів модифікаторів Bi і Al по товщині неоднорідних плівок на основі склоподібного Ge_2S_3 за рахунок зміни інтенсивності джерела атомного потоку модифікатора G , структурної неоднорідності (вакансії, мікропори) та дифузії частинок.

На рис. 1-2 приведена розрахована у відповідності (1-4) залежність зміни числа атомів Bi та Al при дії джерела атомного потоку за інтервали часу $(t_{m1} \div t_{m4})$, протягом якого відбувається зміна температури від T_B до T .

Технологічна система одержання досліджуваних неоднорідних аморфних шарів є чутливою до зміни технологічних режимів одержання. Ці зміни можуть бути як не керованими з боку експериментатора, так і керованими через вплив на флуктуації технологічного середовища.

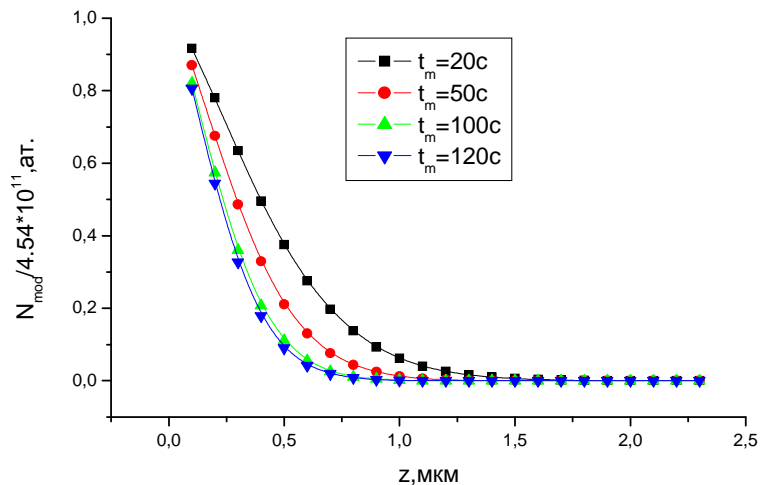


Рис. 1. Зміна розподілу концентрації модифікатора Bi по товщині плівки z ($z=0$ біля поверхні підкладки) при зміні температури випаровування від $T_B=750^{\circ}C$ до $T=730^{\circ}C$ за інтервали часу t_m ($t_{m1}=20c$, $m_1=0.27029$, $g_1=2.786 \cdot 10^{11}$; $t_{m2}=50c$, $m_2=0.67572$, $g_2=2.786 \cdot 10^{11}$; $t_{m3}=100c$, $m_3=1.35143$, $g_3=2.786 \cdot 10^{11}$; $t_{m4}=120c$, $m_4=1.62172$, $g_4=2.786 \cdot 10^{11}$) [7].

Для перевірки правильності вибору підходу, який дозволяє розрахувати критичні значення флуктуацій параметрів, при яких структурні характеристики досліджуваних шарів не чутливі до зміни умов їх одержання і передбачити утворення при виділених інтенсивностях шуму якісно нових структур, проведено розрахунок розподілу складових компонент по товщині плівки та порівняння з експериментальними даними.

Слід відмітити відмінність між

внутрішніми флуктуаціями системи та зовнішніми флуктуаціями середовища. На відміну від внутрішніх флуктуацій, стохастичність середовища має не мікроскопічне походження; інтенсивність флуктуацій середовища можна контролюваним чином підвищити, щоб дослідити його вплив на поведінку системи. При відповідній експериментальній модифікації умов одержання неоднорідних структур рівень шуму можна знизити, але позбутися його зовсім

неможливо. Це ще одна відмінність шуму від внутрішніх флуктуацій, що робить його податливішим, керованим в руках експериментатора. Зовнішній шум ніколи не буває

суворо рівний нулю і тому його необхідно враховувати: або наявність, або відсутність впливу.

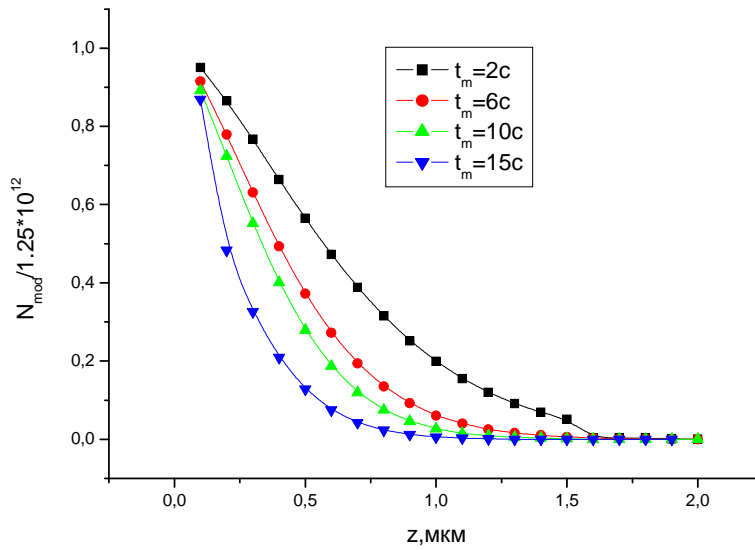


Рис. 2. Зміна розподілу концентрації модифікатора Al по товщині плівки z (z=0 біля поверхні підкладки) при зміні температури випаровування від T_в=765⁰C до T=740⁰C за інтервали часу t_m (t_{m1}=2с, m₁=0.03323, g₁=2.786·10¹¹; t_{m2}=6с, m₂=0.09968, g₂=2.786·10¹¹; t_{m3}=10с, m₃=0.16613, g₃=2.786·10¹¹; t_{m4}=15с, m₄=0.24919, g₄=2.786·10¹¹) [7].

Таблиця 1

Технологічні параметри одержання модифікованих структур

Склад	Товщина z, мкм	Швидкість конденсації v, Å/сек	σ _v , Å/сек	T _{випар.} , °C	σ _T , °C
<Ge ₂ S ₃ :Te>	1.03	2.70	0.02	726	±5
<Ge ₂ S ₃ :Pb>	2.26	5.84	0.02	747	±5
<Ge ₂ S ₃ :Bi>	1.26	3.50	0.02	750	±5
<Ge ₂ S ₃ :Al>	2.4	6.20	0.02	765	±5

В таблиці 1 представлені технологічні параметри одержання модифікованих структур (швидкість конденсації, температура випаровування, товщина) та значення флуктуацій швидкості конденсації σ_v і температури випаровування σ_T шару.

Для експериментально отриманих залежностей концентраційного розподілу складових компонент по товщині плівки [8] та враховуючи рівняння (1), які описують формування неоднорідних по товщині аморфних структур, проведено двопараметричне наближення даних експериментальних кривих і розраховано параметри m, g.

Розглянемо двопараметричну залежність

$$y = g e^{-mz}, \tag{5}$$

де m, g - постійні параметри.

Прологарифмувавши, одержано:

$$\ln y = \ln g - mz. \tag{6}$$

Звідси :

$$\ln y - \ln g + mz = 0. \tag{7}$$

Оскільки аналітична функція не дає

точний опис експериментальної залежності, то права частина (7) не буде рівна нулю. Тоді, просумувавши квадрати величин, що входять в (7), одержуємо середньоквадратичне відхилення

$$\delta_n^2 = \sum_{i=1}^n (\ln y_i - \ln g + mz_i)^2 \quad (8)$$

Похідні за варіаційними параметрами m, g :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta_n^2}{\partial m} &= \sum_{i=1}^n (2 \ln y_i z_i - 2 \ln g + 2mz_i^2), \\ \frac{\partial \delta_n^2}{\partial g} &= 2 \frac{n \ln g}{g} + \left(\sum_{i=1}^n \left(-2 \frac{\ln y_i}{g} - 2 \frac{mz_i}{g} \right) \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Необхідною умовою мінімуму величини $\delta_n^2(m, g)$ по m, g є рівність нулю частинних похідних (9). Таким чином,

$$\begin{aligned} (\ln g) \sum_{i=1}^n z_i - m \sum_{i=1}^n (z_i)^2 &= \sum_{i=1}^n z_i \ln y_i, \\ n \ln g - m \sum_{i=1}^n z_i &= \sum_{i=1}^n \ln y_i, y_i \neq 0. \end{aligned} \quad (10)$$

З (10) знаходимо:

$$\begin{aligned} m &= \frac{N \sum_{i=1}^N \ln y_i \sum_{i=1}^N z_i - \sum_{i=1}^N z_i \ln y_i}{N \sum_{i=1}^N z_i^2 - \sum_{i=1}^N z_i^2}, \\ \ln g &= \frac{\sum_{i=1}^N z_i \ln y_i + m \sum_{i=1}^N (z_i)^2}{\sum_{i=1}^N z_i}. \end{aligned} \quad (11)$$

Отже, з (11) можна розрахувати значення постійних параметрів m, g , які відповідають експериментальним залежностям (рис. 3).

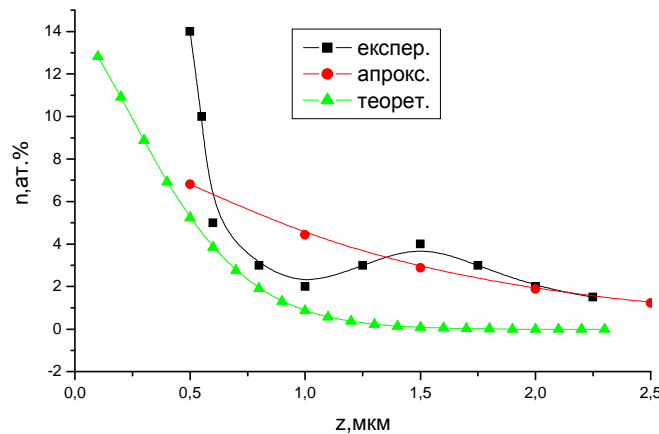


Рис. 3. Концентраційний розподіл модифікатора Ві по товщині плівки $\langle \text{Ge}_2\text{S}_3:\text{Bi} \rangle$ (Bi-14ат.%).

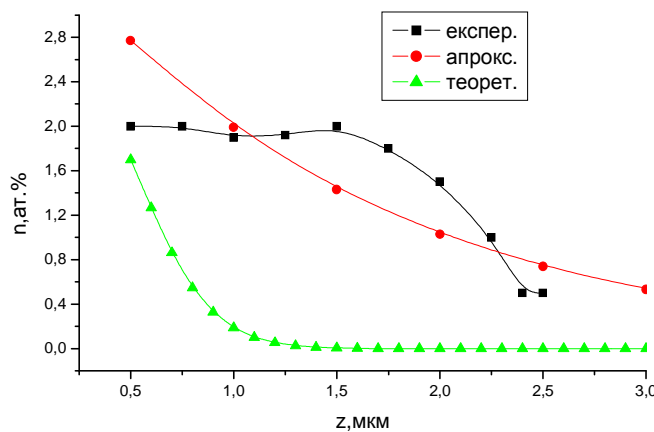


Рис. 4. Концентраційний розподіл модифікатора Al по товщині плівки $\langle \text{Ge}_2\text{S}_3:\text{Al} \rangle$ (Al-2ат.%).

В результаті розрахунку параметрів одержані наступні значення постійних параметрів: для складу $\langle \text{Ge}_2\text{S}_3:\text{Al} \rangle$ $m = 0.66142$; $g = 3.85894$; для складу $\langle \text{Ge}_2\text{S}_3:\text{Bi} \rangle$ $m = 0.85772$; $g = 10.47423$.

На рис. 3–4 представлено залежності атомного розподілу модифікаторів Al (2 ат.%) та Bi (14 ат.%) по товщині плівок для складів $\langle \text{Ge}_2\text{S}_3:\text{Al} \rangle$ і $\langle \text{Ge}_2\text{S}_3:\text{Bi} \rangle$, розрахунок яких проведений із співвідношень (1-4) (теорет. крива), апроксимація розподілу двопараметричної залежності атомного потоку модифікатора (апрокс.) та виконане порівняння з експериментальними кривими (експер. крива), що одержані з допомогою методу маспектрометрії пост-іонізованих нейтральних частинок.

Залежності на рис. 3-4 показують, що спостерігається задовільна апроксимація експоненціального розподілу двопараметричної залежності атомного потоку модифікатора по товщині плівки. Отже, приведений підхід до розрахунку розподілу введеного елементу-модифікатора (розрахунку постійних m та g) дозволяє

перевірити отриманий експериментальний розподіл модифікатора по товщині плівки і з заданою точністю визначити постійні цього розподілу.

Висновки

Розроблено комп'ютерну модель формування неоднорідних структур із заданим розподілом концентрації по товщині на основі склоподібного Ge_2S_3 , яка враховує динаміку числа частинок компонент модифікатора за рахунок джерела атомного потоку, структурну неоднорідність матриці (наявність вакансій, мікропор) та дифузії частинок. Експериментально підтверджено прогнозований розподіл модифікатора по товщині плівки в градієнтних структурах з різними модифікаторами. Концентраційний розподіл складових компонент, досліджений методом маспектроскопії пост-іонізованих нейтральних частинок, узгоджується з прогнозуванням профілю градієнтної структури.

Література

1. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. – М: Наука. – 1990. – 270 с.
2. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. – М: Мир. – 1990. – 342 с.
3. Risken H. The Fokker-Plank Equation. Methods of Solutions and Applications // Berlin.Springer. - 1996. - P. 472.
4. Mar'yan M.I., Szasz A. Self-organizing Processes in Non-Crystalline Materials: from lifeless to Living Objects // Budapest-Uzhgorod. – 2000. – P. 304.
5. Horsthemke W., Lefever R. Noise-Induced Transitions. – Berlin-Heidelberg-N.York-Tokyo. Springer-Verlag, 1984. – P. 315.
6. Металлические стекла. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства // Под редакцией Г. Бека, Г. Гюнтеродта. М.: Мир. – 1986. – 456 с.
7. Юркович Н.В., Мар'ян М.І., Миголинець І.М. Модель формування неоднорідних модифікованих структур на основі склоподібного Ge_2S_3 // Український фізичний журнал. – 2004. – Т.49, №10. – С. 1010-1013.
8. Юркович Н.В., Лада А.В., Лоя В.Ю., Миголинець И.М., Крафчик С.С., Пагулич О.И. Особенности получения неоднородных структур $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Al}(\text{Bi},\text{Pb},\text{Te})$ заданным распределением компонент // Сборник докладов 14-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике». – Харьков: ННЦ ХФТИ.– 2002. – С. 138-139.

THE PROCESSES FORMATION OF THIN-FILM HETEROGENEOUS STRUCTURES BASED ON Ge_2S_3 GLASS IN DEPENDENCE OF THE TECHNOLOGIES CONDITIONS OF THEIR PREPARATION

N.V. Yurkovych, M.I. Mar'yan

Uzhhorod National University, Voloshin Str. 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine
yurkovich@gala.net

The formation of dissipative thin-film structures based on Ge_2S_3 glass with Al, Bi, Pb, Te modifiers has been described by the system of non-linear differentiated equations, where the atomic flow of the modifier, structural heterogeneity of glass matrix (the availability of vacancies, micropores) and particle diffusion was taken into consideration.

Key words: dissipative structure, modifier, stochastic differentiated equation, structural heterogeneity.

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО Ge_2S_3 , УЧИТЫВАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Н.В. Юркович, М.И. Марьян

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
yurkovich@gala.net

Формирование диссипативной тонкопленочной структуры на основе стеклообразного Ge_2S_3 с модификаторами Al, Bi описано нелинейными дифференциальными уравнениями, учитывающими динамику числа частиц компонент модификатора при наличии источника атомного потока, структурной неоднородности (вакансии, микропоры) и диффузию частиц.

Ключевые слова: диссипативная структура, модификатор, стохастическое дифференциальное уравнение, структурная гетерогенность.