

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

На правах рукопису

**Маслюк Володимир Трохимович**

**ЕНЕРГЕТИКА, СИСТЕМАТИКА СТРУКТУРНИХ СТАНІВ  
ТА РАДІАЦІЙНА МІЦНІСТЬ  
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора  
фізико-математичних наук

\_\_\_\_\_

Чернівці – 1994 р.



AB 29.602

Робота виконана в Інституті електронної фізики АН України  
(м. Ужгород).

**ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:**

доктор фізико-математичних наук, професор В.Г. Савицький  
доктор фізико-математичних наук, провідний науковий  
співробітник В.А. Шендеровський  
доктор фізико-математичних наук, провідний науковий  
співробітник І.І. Фішук

**ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ -** Донецький фізико-технічний  
інститут АН України

Захист відбудеться "28" листопада 1994 р. в 15 годин  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068. 16. 01. по захи-  
сту дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора фізико-  
математичних наук в Чернівецькому державному університеті іме-  
ні Юрія Федьковича (274012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Черні-  
вецького держуніверситету (274012, Чернівці, вул. Л.Українки, 23).

Автореферат розісланий "25" 03 1994 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради

М.В.Курганецький

ЛННБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження процесів, що проходять в напівпровідниках під дією проникаючої радіації викликають постійний інтерес. Такі дослідження стимулюються потребами оборонної, космічної техніки, а також значними можливостями радіаційної технології: від синтезу до направленої модифікації параметрів матеріалів. На Україні актуальність створення радіаційно стійкої (РС) апаратури обумовлена також наслідками аварії на Чорнобильській АС, а також потребою в постійному моніторингу радіаційного стану наявних АС. Досвід таких робіт вказує на необхідність залучення принципово нових матеріалів (аморфних та кристалічних) для створення приладів з підвищеною РС. Прогрес в прикладних галузях радіаційної фізики твердого тіла тісно пов'язаний з успіхами в дослідженні фундаментальної проблеми стійкості речовини без та при наявності радіаційного поля. Враховуючи широкий клас речовин, що є об'єктами радіаційного матеріалознавства, необхідно розробити загальний теоретичний підхід для описання радіаційно-стимульованих перетворень в матеріалах різного хімічного та фазового складу.

Стан досліджень до початку роботи. Початок даної роботи можна віднести на другу половину 70-х років, коли Україна (в складі СРСР), фактично, стала центром досліджень в області радіаційної фізики твердого тіла. Основний об'єм досліджень було виконано на кристалічних напівпровідниках (Si, Ge,  $A^{3}B^5$ ,  $A^2B^6$  та інші), опромінених  $\gamma$ -,  $n$ -,  $p$ - та  $e$ - пучками. Незалежно проводилися дослідження радіаційно-стимульованих перетворень в аморфних матеріалах, головним чином, халькогенідних стеклах (ХС). Була встановлена як висока радіаційна чутливість ХС, що дозволяє використовувати їх для фотозапису інформації, так і унікальна стійкість до опромінення значними ( $>10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) потоками ядерних частинок. Відсутність координації робіт по радіаційній фізиці кристалічних та аморфних (склоподібних) матеріалів не дозволила виробити єдиний підхід до радіаційних перетворень в матеріалах різного фазового та хімічного

стану.

Вимагали також пояснення деякі експериментальні дані, отримані до того часу:

-порушення правила "доза-ефект", коли властивості опромінених матеріалів визначаються не лише поглинутою дозою, але і режимами опромінювання;

-дія ядерних частинок різного сорту може приводити до схожого типу радіаційних пошкоджень в твердих тілах;

-наявність речовин з підвищеною РС серед матеріалів різного хімічного складу, що відрізняються по механічних властивостях, фазовому стану;

Окрім цього, існували проблеми систематизації наявних даних по радіаційній стійкості (РС) матеріалів, отриманих на різних ядерно-фізичних установках (ЯФУ), позаяк при опромінюванні здебільшого не контролювалися умови радіаційного експерименту: щільність потоку, енергетичний спектр ядерних частинок, температура та інше. Тому з середини 80-х років були розроблені принципи уніфікації умов радіаційного експерименту (атестації) для різних ЯФУ.

Такі результати вказують на необхідність розроблення єдиного теоретичного підходу для описання радіаційних перетворення як в кристалічних, так і аморфних матеріалів. Це важливо для обґрунтування вибору параметрів, що кількісно характеризують радіаційну міцність речовин різного хімічного та фазового стану, та можливість її прогнозування для речовин різного хімічного та фазового складу.

Метою дисертаційної роботи є встановлення загальних закономірностей систематики структурних (метастабільних) станів без та при наявності радіаційного поля в залежності від енергетики, хіміко-структурних особливостей будови речовини. Робота передбачає:

- розробку єдиного підходу до знаходження (квантування) енергетичного спектру  $\{\epsilon_1\}$  структурних станів неметалічних матеріалів;

- побудову статистики структурних (метастабільних) станів аморфних та кристалічних матеріалів та дослідження температурних особливостей заселення рівнів  $\epsilon_1$  без та при наявності радіаційного поля;

- розробку кінетичної моделі для дослідження впливу режимів опромінювання на характер дефектоутворення, кластеризації радіаційних

дефектів в твердих тілах;

- використання результатів роботи для пояснення механізму та концентраційної залежності структурних перетворень в халькогенідних стеклах;

- обґрунтування умов атестації полів випромінювання ЯФУ та радіаційної атестації матеріалів та приладів, а також використання отриманих результатів для встановлення критеріїв оцінки та прогнозування РС неметалічних матеріалів.

Наукова новизна. Побудована теорія структурних станів та радіаційно-стимульованих перетворень в неметалічних матеріалах: кристалічних та аморфних, що мають набір метастабільних станів. В якості критеріїв стійкості речовини запропоновано питому енергію зв'язку структурної сітки ( ґратки). В радіаційному полі залишкова дефектність речовини визначається сукупністю енергетичних параметрів структурних станів  $(\epsilon_1, V_1)$ .

Допускаючи статистичну нееквівалентність атомів з різною енергією зв'язку (т.т. "кольором") в структурній сітці речовини, запропоновано новий статистичний підхід, що дозволяє більш детально враховувати хімічний склад, структуру речовини, або тип радіаційних дефектів (РД).

Введено поняття про комбінаційне та топологічне виродження структурних станів в речовині, отримано співвідношення для рівноважних "об'ємів" кластерів РД в напівпровідниках. Режими радіаційної обробки речовини та особливості хімічної будови можна врахувати шляхом введення обмежень на "кольорові" набори РД  $(n_1)$ . Для пояснення стимульованих перетворів в халькогенідних стеклах використано представлення про "переключення" гомо-,гетерозв'язків. Це дає можливість використати принцип адитивності Мюллера для прогнозування концентраційної залежності не лише для ряду параметрів стекол, але й амплітуди їх зміни на прикладі бінарних складів  $A_\alpha B_{1-\alpha}$ ,  $A = As, P, Ge, Si, B = H, S, Se$ . Передбачено ефект акумуляції енергії при структурних перетвореннях в стеклах, полімерах та проведено оцінки її величини для матеріалів різного хімічного складу.

Показана еквівалентність кінетичного методу, розробленого для багаторівневих систем та термодинамічного методу для систематизації структурних станів в твердих тілах. Це дозволяє побудувати

термодинаміку твердих тіл в стаціонарних полях випромінювання. Передбачено ефект прямого перетворення енергії радіаційного поля в тепло за допомогою дефектної підсистеми, чи шляхом "переключення" хімічних зв'язків.

Практична цінність роботи. На основі проведених досліджень запропоновано й захищено авторськими свідоцтвами технічні пристрої та способи синтезу РС матеріалів для сонячної енергетики, технологічні операції для створення елементів електронних пристроїв. Запропоновано рекомендації по використанню теоретичних результатів для прогнозування та пошуку матеріалів з високою РС та розробки основ радіаційної атестації неметалічних матеріалів. Результати дисертації використані при атестації мікротрону МЗО Інституту електронної фізики (раніше Ужгородського відділення Інституту ядерних досліджень) АН України, розробці нормативних документів ГОСТ-у "Електронні прискорювачі" та проведенні планових радіаційних випробувань матеріалів та пристроїв.

#### На захист вноситься:

1. Питома енергія зв'язку визначає стійкість, стабільність речовини та характер упорядкування структурних станів без та при наявності радіаційного поля. В останньому випадку рівноважний стан матеріалу визначається як енергетичним спектром структурних станів, так і потенціальних бар'єрів між ними -  $\{\epsilon_1, V_1\}$ .

2. Атоми, які мають різну енергію зв'язку в кристалічних чи аморфних матеріалах слід розглядати як статистично нееквівалентні. Це дозволяє запропонувати нову статистику для систематизації структурних станів, що враховує хіміко-структурні особливості будови речовини, режими синтезу та радіаційної обробки;

3. Халькогенідні стекла є адаптивними матеріалами, наявність "м'яких" атомних конфігурацій приводить до лабільності структурної сітки та "переключення" гомо-, гетерохімічних зв'язків під дією зовнішніх факторів, що супроводжується акумуляцією та виділенням енергії.

4. Високотемпературна компонента теплоємності неметалічних матеріалів має пікоподібний характер, а положення максимуму задовільняє умові:  $kT \sim \Delta/2$ , де для стекел  $\Delta$  визначається різницею

енергоємностей гетеро,- гомозв'язків, для кристалів- енергією утворення РД та способами їх кластеризації. Речовина може здійснювати пряме перетворення енергії радіаційного поля в теплову дефектною підсистемою чи при "переключенні" хімічних зв'язків.

5. Перевищення критичної концентрації точкових РД приводить до їх спонтанної "конденсації" та утворення дефектних кластерів (краплин) на що вказують оптичні властивості напівпровідників  $A_3B_5$ , опромінених великими потоками ядерних частинок.

6. В сильноанізотропних кристалах РД можуть утворювати "ковалентні містки" і зменшувати анізотропію кінетичних параметрів. Радіаційна обробка таких матеріалів та напівпровідникових надграток дозволяє "виключити" зонний механізм провідності перпендикулярно до шарів (ланцюгів).

7. Радіаційна паспортизація матеріалів включає атестацію полів випромінювання та методик вимірювання параметрів речовини  $K_\alpha$ . РС матеріалів встановлюється по залежності амплітуди зміни  $K_\alpha$  від параметрів опромінювання (температури зразка, енергії, щільності потоку ядерних частинок та інше) та констант релаксації дефектного стану без та при наявності радіації.

#### Апробація отриманих результатів

Основні результати дисертації представлені та обговорювалися на наступних конференціях, нарадах та школах-семінарах: 8-між, 9-тій, 10-тій, 11-тій, 12-тій та 13-тій Нарадах по теорії напівпровідників (Київ, 1975; Тбілісі, 1978; Новосибірськ, 1980; Ужгород, 1983; Ташкент, 1985; Єреван, 1987); Всесоюзному симпозиуму по напівпровідниках з вузькими забороненими зонами, Львів, 1975; "2-й Всесоюзній конференції по фазових переходах "метал-діелектрик", Львів, 1977; Міжнародній конференції "Аморфні напівпровідники-76", Венгрія, Балатонфюред, 1976; Міжнародній школі по вибраних питаннях теорії твердого тіла, Львів, 1978; Семінарі "Вибрані питання теорії твердого тіла та напівпровідників", Чернівці, 1977; "Аморфні напівпровідники-82", Бухарест, 1982; 6-тій Республіканській школі молодих фізиків, Ташкент, 1981; Всесоюзних школах-семінарах по теорії напівпровідників (Чернівці, 1982, 1984 рр.); Республіканському семінарі Високопродуктивні системи обробки інформації, Ужго-

род, 1984; Школі-семінару "Фізика та хімія інтеркальованих та інших квазідвовимірних систем", Харків, 1985; 2-га Всесоюзна конференція "Матеріалознавство халькогенідів та кисневомістких напівпровідників", Чернівці, 1986; 2-й Симпозіуму по хімії твердого тіла Чехословачія, Пардубіце, 1989; Українській республіканській конференції по неорганічній хімії, Сімферопіль, 1989; Конференції "Некристалічні напівпровідники-89", Ужгород, 1989; 2-й Нараді по використанню ХСН в оптоелектроніці, Кишинів, 1989; Конференції "Енергетична структура неметалічних кристалів з різним типом хімічного зв'язку", Ужгород, 1991; 3-й Всесоюзній конференції Матеріалознавство халькогенідних напівпровідників", Чернівці, 1991; 2-га Конференція по фізиці склоподібних твердих тіл", Рига-Ліелупе, 1991; Україно-французькому симпозіуму "Конденсована речовина: наука та індустрія", Львів, 1993; Наукових конференціях УжВ ІЯД та ІЕФ АН України.

Публікації. Результати дисертації опубліковано в 75 працях, перелік основних з яких приведено в кінці автореферату.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, оглядового розділу, шести розділів основного змісту, що включають 28 підрозділів та Закличення. Вона містить 268 сторінок машинописного тексту, включаючи 73 малюнки, 7 таблиць та бібліографічний список літератури з 293 найменувань.

### ЗМІСТ РОБОТИ

В вступі розглядається актуальність вибраної теми дисертації, сформульована мета роботи, вказано ступінь наукової новизни, приведено основні положення, що виносяться на захист, визначена наукова та практична цінність роботи та вказано, де були апробовані результати роботи.

В першому розділі, що є оглядовим, розглянуто сучасний стан досліджень (теоретичних та експериментальних) по радіаційному дефектоутворенню в напівпровідниках. Відомо, що радіаційна фізика являє собою синтез ідей теорії розсіювання, фізики дефектних кристалів та нерівноважної термодинаміки. В підрозділі I.1 аналізуються теоретичні наближення при описанні кінетики РД (утворення, перетворення та аннігіляції) в напівпровідниках. Приведено формули, які дозволяють оцінювати величину енергії, яка передається атомам

речовини налітаючими ядерними частинками, визначати тип РД, їх просторовий розподіл та енергетичний спектр. Існуючі представлення про характер рекомбінації та кластеризації РД можуть бути реалізовані в моделях контактних та корельованих реакцій між ними з врахуванням процесів дифузії. Показано, яким чином наявні теоретичні моделі можуть враховувати хімічний склад речовини.

Підрозділ I.2 містить експериментальні дані про вплив хімічного та фазового стану на радіаційне дефектоутворення в напівпровідниках. Приведений огляд, незважаючи на відмінні умови радіаційного експерименту, дозволяє виділити декілька груп матеріалів з підвищеною РС: сильноанізотропні, аморфні (склоподібні) напівпровідники, матеріали з стехіометричними вакансіями та високою механічною міцністю. В підрозділі I.3, приведено дані про вплив умов опромінювання: температури, щільності та енергетичного спектру потоку ядерних частинок на характер дефектоутворення в напівпровідниках. Ці дані стосуються як елементарних (Si, Ge), так і складних, типу  $A_3B_5$ ,  $A_2B_6$  напівпровідників, а також стекол. Розглянуто теоретичні моделі, що пояснюють ці факти.

Другий розділ присвячений розгляду енергетики речовини та структурних моделей дефектів в кристалічних та склоподібних матеріалах. Детально аналізуються досягнення та відмінності підходів, що виходять з перших принципів: кластерна модель, адіабатичний потенціал, рівняння Шредінгера, та емпіричних, які ґрунтуються на знаходженні та табулюванні термодинамічних параметрів речовини, як наприклад, ентальпія, ентропія. Умовно їх можна класифікувати як фізичний та хімічний підходи, позаяк останній є універсальним щодо хімічного та фазового складу речовини. Він може стати основою єдиного підходу для описання структурних перетворень в твердих тілах. В його рамках спосіб знаходження (квантування) енергетичного спектру речовини  $\{\epsilon_i\}$  можна пов'язати з її атомними та хімічними константами. Це дозволяє побудувати енергетичний спектр структурних станів аморфних та кристалічних матеріалів, проаналізувати наближення, допущені при його побудові. В рамках запропонованого підходу метастабільні стани речовини відрізняються положенням на енергетичній шкалі та набором конфігураційних координат. Останні можна характеризувати наборами атомів з різною енергією зв'язку ("кольором") в структурі.

В підрозділі 2.1 деталізуються основи фізичного та хімічного підходів до описання основного стану, в якому сумарна енергія речовини мінімальна. Наявність зовнішніх факторів приводить до появи квазічастинок (електронів, фононів), чи дефектів, що збільшують його енергію. Напівпровідник переходить в збуджений стан. На прикладі речовини, що має валентні  $ns$ - та  $np$ - орбіталі показано, що при знаходженні одноелектронного спектру представлення про наявність направлених хімічних зв'язків між атомами приводять до такого ж результату як при розв'язку рівняння Шредингера. Використання хіміко-структурного підходу дозволяє пояснити кореляцію деяких фізичних, хімічних властивостей та атомних констант, пов'язати енергію речовини з числом, типом і енергоємністю хімічних зв'язків.

В підрозділі 2.2 на основі літературних даних протабульовано енергетичні константи речовини та детально аналізується кореляція типу "склад-властивість". Об'єктом дослідження є напівпровідники, енергія зв'язку в яких адитивна по енергії розриву хімічних зв'язків, чи утворення дефектів. Доцільність параметризації значень енергії розриву одиничних зв'язків типу  $E_{A-B}$  обумовлена складністю їх розрахунку, виходячи з перших принципів. Дійсно, енергія хімічного зв'язку складає малу (~0.1 %) долю загальної енергії кристалу, а точність розрахункового методу, наприклад, Хартрі-Фока значно гірша (~2-3 %). Енергію розриву гомозв'язків можна визначити із спектрометричних даних та ентальпії атомізації, а, відповідно, для гетерозв'язків її можна оцінити по формулі Полінга:

$$E_{A-A} = (E_{A-A} + E_{B-B}) / 2 + 1.06 (x_A - x_B)^2 - 0.06 (x_A - x_B)^4, \text{ eV.}$$

де  $x_{A,B}$  - відповідні електронегативності елементів А та В. Наявні дані свідчать, що енергія зв'язку речовини в значній мірі визначає її фізичні властивості, в тому числі й РС. Приведено дані про зв'язок енергії кристалічної ґратки та теплоти утворення, температури плавлення, молярного об'єму схожих сполук. Має також місце кореляція між шириною забороненої зони  $E_g$  та ентальпією плавлення, середньою атомною теплоємністю та показником заломлення в ізовалентних сполуках. Дослідження опромінених напівпровідників встановило залежність порогової енергії зміщення катіона та енергії зв'язку

структури для напівпровідників  $A_3B_5$ , та температури стадій відпа-  
лу РД від температури Дебая. Представлено наявні методи класифі-  
кації неметалічних матеріалів по степені їх РС згідно шкали іон-  
ності хімічного зв'язку.

В підрозділі 2.3 розглянуто основні представлення енергетики  
метастабільних станів в матеріалах, а також правила квантування  
спектру для кристалічних (підрозділ 2.3.1) та аморфних (відповідно  
2.3.2) напівпровідників. Для оцінки енергії утворення дефектів 1-  
го сорту  $\Delta_1$  можна використати модель валентних зв'язків (напівпро-  
відники), чи модель порожнини в жорсткому середовищі (метали). Важ-  
ливою енергетичною характеристикою дефекту є величина потенціаль-  
ного бар'єру  $V_1$ , що перешкоджає релаксації РД в початковий стан та  
визначає область його нестабільності в кристалі. Сукупність значе-  
нь  $\{\Delta_1, V_1\}$  задає потенціальний рельєф напівпровідника з РД. Це ж  
справедливо для аморфних напівпровідників. В підрозділі аналізує-  
ться методи розрахунку  $\{\Delta_1, V_1\}$ , виходячи з перших принципів: метод  
квазімолекулярних комірок, функцій Гріна, кластерне наближення. Хо-  
роші результати для енергетичних параметрів простих та складних РД  
дає метод двоелектронних функцій, - геміналей, запропонований Тол-  
пиги К.Б. Гемінальний підхід встановлює зв'язок між підходами, що  
базуються на одноелектронному наближенні та методом молекулярних  
орбіталей, що використовується в квантовій хімії.

В разі аморфних (склоподібних) матеріалів ( підрозділ 2.3.2)  
енергетичний спектр  $\{\epsilon_1\}$  можна визначити, досліджуючи можливі "пе-  
реключення" гомо-, гетерозв'язків. В основному стані число гетеро-  
зв'язків максимальне, збудження (бондіон) виникає при анігіляції  
2-х гетеро- та утворенні такого ж числа гомозв'язків. Запропоно-  
ваний підхід не заперечує наявних структурних моделей, що поясню-  
ють властивості калькогенідних стекол (ХС). Детально розглянута  
хімія дефектів в ХС, аналізуються представлення про пере-, чи  
недокоординовані атоми (пари зі змінною валентністю), м'яккі атомні  
конфігурації (Клінгер М.І., Ясковець І.І), що пояснюють можливість  
"переклучення" гомо-, гетерозв'язків в ХС. Перспективним є тополо-  
гоматематичне моделювання (Шпотик О.І.) структурних перетворень ХС

В підрозділі 2.3.3 отримані результати покладено в основу еди-  
ного підходу для знаходження спектру  $\{\epsilon_1\}$  структурних станів в на-  
півпровідниках:

$$\sum_1 n_1 E_1 = \{\epsilon_1\}.$$

де  $n_1=0,1, \dots$ ,  $E_1$  - має зміст енергії утворення дефекту  $i$ -го сорту для кристалу, чи бондіона в ХС. Це дозволяє використати математичний апарат теорії багаторівневих систем для описання структурних перетворень в твердих тілах.

В третьому розділі на основі представлення про статистичну нееквівалентність атомів з різною енергією зв'язку показано спосіб побудови статистики структурних станів в аморфних та кристалічних напівпровідниках. Запропонований підхід дозволяє більш детально враховувати сорт атомів речовини, енергоємність та число валентних зв'язків, можливість кластеризації РД. На основі розрахованих термодинамічних функцій досліджено характер упорядкування структурних станів в напівпровідниках та проводиться співставлення з даними розрахунку в моделі "граткового" газу. Через формулу  $S = k \ln(g_1)$ , де  $S$  - конфігураційна ентропія речовини,  $g_1$  - статвага  $i$ -го енергетичного рівня, встановлено зв'язок термодинамічного та статистичного методів. Показана, що використовуючи багаторівневу модель можна встановити еквівалентність термодинамічного та кінетичного (для  $N$ -рівневої системи, стаціонарний випадок) підходів для дослідження особливості температурного заселення рівнів  $\epsilon_1$ . Введено представлення про комбінаційне та топологічне виродження структурних станів в твердих тілах.

В підрозділі 3.1 розглянуто принципи побудови основних статистик для багаточастинкових систем. Знання спектру  $\{\epsilon_1\}$  та виродження рівнів  $g_1$  дозволяє визначити статистичну суму:

$$Z = \sum_1 \exp(\epsilon_1/kT)$$

та інші термодинамічні функції, похідних від них. Знаходження  $g_1$  є важливою задачею статистичної фізики, позаяк визначає всі відмінності між статистиками Максвелла-Больцмана, Бозе-Ейнштейна та Фермі-Дірака. Детально розглянуті наявні статистики точкових дефектів в твердих тілах: наближення "граткового" газу, структурні моделі Кі-кучі, вакансійних комплексів. Їх особливістю є позиційний принцип при знаходженні виродження структурних станів в твердих тілах, що, наприклад, в разі дефектних комплексів занижує величину ентропійного члену при розрахунку термодинамічних функцій.

В підрозділі 3.2 при знаходженні виродження структурних станів напівпровідників використовується комбінаторика кольорових куль та урнова модель, коли  $g_1$  - знаходиться як число розташувань  $N$  атомів по  $i$ -групам кольорових куль, "ємністю" кожна  $n_i$ . Причому, одному енергетичному стану  $\epsilon_i$  може відповідати ряд "кольорових" наборів атомів  $\{n_i\}$ , врахування яких при знаходженні  $S$  приводить до нового типу виродження, названого нами комбінаційним. Розрахунки термодинамічних функцій для аморфних матеріалів (підрозділ 3.2.1) проведені для бінарного складу  $A_\alpha B_{1-\alpha}$ , де координаційні числа атомів  $A$  та  $B$  рівні, відповідно  $n$ ,  $m$ . Кількісні дані отримані на прикладі кластеру, що містить  $N$  атомів ( $N \sim 10^4 - 10^6$ ). Проводиться співставлення даних розрахунку з результатами, отриманими, наприклад, при використанні імовірного набору атомів  $A$  ( $B$ ), що мають  $i$  ( $j$ )-гетерозв'язків -  $\bar{K}_i(I_j)$ :

$$\bar{K}_i = z! / ((z-1)! i!) \alpha^i (1-\alpha)^{z-i}, \quad \bar{I}_j = z! / ((z-j)! j!) (1-\alpha)^j \alpha^{z-j}.$$

Структурні особливості ХС, режими їх синтезу можна врахувати, зводячи обмеження на число та тип "кольорових" наборів  $\{k_1, l_1\}$ . Досліджено їх вплив на значення термодинамічних функцій та характер заселення рівнів  $\{\epsilon_i\}$  для складів типу  $A_\alpha (S, Se)_{1-\alpha}$ . В випадку кристалічних напівпровідників, підрозділ 3.2.2, розглянуто дефектні кристали та тверді розчини (ТР) типу  $A B_\alpha C_{1-\alpha}$ . Підрозділ носить методичний характер. Так, в випадку дефектних кристалів досліджується збіжність результатів розрахунку термодинамічних функцій в залежності від розміру моделюючого кластеру  $N$ . Ця проблема пов'язана з редукцією наборів РД  $\{n_i\}$  до одного, чи декількох, що дають максимальний вклад в ентропію. В разі ТР показано можливість врахування валентності  $z$  атомів ( $z=2-4$ ) при розрахунку термодинамічних функцій. Аналізується також точність знаходження ентропій ТР при врахуванні всіх "кольорових" наборів  $\{n_i\}$ , імовірного набору та набору, що дає максимальний вклад в ентропію.

Дефекти, об'єднані в кластери (краплини) різного об'єму  $i_K$  реалізують різні фізичні стани речовини. Тому, в підрозділі 3.3 досліджуються способи врахування виродження (топологічного) напівпровідників з дефектними кластерами. В разі, коли є РД лише одного сорту, виродження  $i$ -го енергетичного стану можна записати в вигляді

$\epsilon_1 = w_1 w_2$ , де:

$$w_1 = N! / (n_1! (N - n_1)!), \quad w_2 = \sum n_k! / (i_k! N_k!^x).$$

Тут сумування проводиться по всіх наборах кластерів, кількість  $N_k = n_1 / i_k$ . При наявності точкових РД ( $i_k = 1$ ) чи однієї каверни ( $i_k = n_1$ )  $w_2 \approx 1$ . Величина  $x$  визначає ступінь ідентичності дефектних капель, та РД. Показано, що умові адитивності ентропії системи по числу атомів  $N$  задовольняє рівність  $x=1$ . Приведено значення термодинамічних функцій та досліджено стійкість речовини при наявності дефектних кластерів. Результати свідчать про можливість існування рівноважних розмірів РД. Одній і тій же величині запасеної енергії в речовині, внесеної радіацією, може відповідати набір станів, що відрізняються як сортом РД, так і способом їх кластеризації.

В підрозділі 3.4 приведено дані розрахунку основних термодинамічних функцій складних (аморфних та кристалічних сплавів) і дефектних напівпровідників: вільної та внутрішньої енергії, конфігураційної ентропії, теплоємності  $C(T)$ . Розрахунок, як правило, проводився на прикладі кластеру, що містить  $10^6$  атомів. Використання "кольорової" статистики дозволяє більш детально врахувати будову та координацію атомів при розрахунку термодинамічних функцій. Показано, що температурний хід  $C(T)$  має пік при  $kT \sim \Delta/2$ , де для стекол  $\Delta$  визначається різницею енергоємностей гетеро-, гомозв'язків, для кристалів - енергією утворення РД та способами їх кластеризації. Наявність кластерів РД зміщує положення піку  $C(T)$  в область високих температур та, як показано розрахунками, збільшує стійкість речовини.

Четвертий розділ присвячений кінетичній теорії радіаційно-стимульованих перетворень в напівпровідниках, поясненню властивостей напівпровідників, опромінених великими дозами. Для дослідження заселення рівнів  $\epsilon_1$  необхідно знання функції розподілу  $f_1$ . Тому показано спосіб розв'язання системи кінетичних рівнянь для  $f_1$  без та при наявності радіаційного поля, досліджено стійкість речовини з РД в постійних полях випромінювання. В останньому випадку розраховано як функцію розподілу  $f_{1G}$ , так і термодинамічні функції напівпровідника з РД. Припущення про можливість кластеризації РД в постійному полі випромінювання використовується для інтерпретації даних дослідження оптичних властивостей опромінених напівпровідни-

ків  $A^3B^5$ .

В підрозділі 4.1 аналізується система кінетичних рівнянь для знаходження  $f_1$ . Кінетичні коефіцієнти такої задачі вибираються, щоб задовольнити принципу детальної рівноваги. Особливістю даної задачі є велике ( $\sim 10^{24}$ ) число рівнів, а також  $\delta$ -подібна залежність їх статваги  $g_1$  від розміру моделюючого кластеру  $N$ . Розглядається стаціонарний випадок. Показано можливість використання діаграмної техніки для знаходження  $f_{1G}$ . Як критерій радіаційної міцності речовини для даного поля випромінювання запропоновано прийняти рівноважну концентрацію РД по відношенню до деякої еталонної речовини, наприклад, кремнію. В рівноважному стані степінь дефектності напівпровідника визначається параметрами радіаційного поля, температурою та хіміко-структурними константами речовини. Отримані результати дозволяють якісно інтерпретувати приведені раніше дані про вплив фазового та хімічного складу на РС напівпровідників. Показано, що наявність радіації збільшує ефективну температуру речовини, чи зменшує величину потенціальних бар'єрів між її метастабільними станами. Детально розглянуто вплив параметрів радіаційного поля (інтенсивність потоку частинок, перерізу утворення, відпалу РД) на РС речовини.

В підрозділі 4.2 досліджено температурну залежність термодинамічних функцій речовини (один сорт РД) в постійному радіаційному полі. Особливість їх поведінки визначається асимптотиками при  $T \rightarrow \infty$  та  $0$ . Коли в високотемпературному наближенні тепловий рух РД подавляє ефекти, обумовлені наявністю радіаційного поля, то в останньому випадку - встановлюється рівновага, яка визначається лише кінетикою генерації та аннігіляції РД. Показано, що при:

$$\Delta e^{-v^* - \Delta^*} + (\Delta + v) G_2 e^{-\Delta^*} \leq v G_1,$$

де  $\Delta^* = \Delta/kT$ ,  $v^* = v/kT$ ,  $\Delta, v$  - енергетичні параметри РД,  $G_{1,2}$  - кінетичні коефіцієнти, що характеризують швидкість утворення (відпалу) РД мають місце від'ємні значення теплоємності  $C_G(T)$ . Це свідчить про можливість перетворення енергії радіаційного поля в теплову при охолодженні напівпровідника з РД. Вказаний процес має резонансний характер, а положення піку  $C_G(T)$  в області від'ємних температур залежить від енергетичних констант речовини та параметрів поля. Таким чином, запропонований підхід дозволяє розрахувати

зміну термодинамічних функцій кристалу для різного заселення рівнів структурних станів  $-(\epsilon_1)$ .

В підрозділі 4.3 розглядається спонтанна кластеризація РД в напівпровідниках при опроміненні. Незважаючи на термодинамічну стійкість дефектних кластерів в речовині, в реальних умовах наявність кластерів можливе при одночасному виконанні ряду вимог. Так, враховуючи рекомбінацію РД, кластеризація їх може відбуватися лише при досягненні критичної концентрації  $C_m$ . Існують обмеження на константи "прилипання", чи розпаду дефектних кластерів. Відкритим також є питання про характер кластеризації. Це може бути спонтанне перетворення в системі РД типу фазового переходу. Тому досліджено систему кінетичних рівнянь для концентрації точкових РД, дефектних кластерів. Вважається, що імовірність утворення останніх визначається частотою зустрічі декількох РД, що дозволяє описати широке коло критичних явищ. Розрахунок свідчить, що при певних значеннях параметрів кінетичних рівнянь має місце нестабільність розв'язків типу біфуркації, т.т. спонтанна кластеризація РД. Результати використані для пояснення оптичних досліджень кристалів GaP, легованих Zn, Te опроміненних до флюенсів  $\Phi = 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Слід зауважити також про аномальний характер дозових залежностей електропровідності на цих же кристалах, що також можна пояснити в рамках моделі кластерів РД.

В п'ятому розділі досліджуються радіаційно-стимульовані перетворення в склоподібних напівпровідниках. Показано, яким чином можна встановити залежність положення речовини на енергетичній схемі  $\{\epsilon_1\}$  та її фізико-хімічними властивостями. Використовуючи принцип адитивності Мюллера можна не лише прогнозувати властивості ХС, але й амплітуду їх зміни (адаптації), наприклад, під дією радіації. Зокрема встановлено наявність екстремальних складів ХС, в яких така зміна може бути максимальною. І, нарешті, структурні перетворення можуть приводити до акумуляції енергії в ХС, причому природа явища відмінна від, наприклад, ефекту Вігнера в кристалах. Досліджено енергоємність структурної сітки в залежності від складу ХС без та при наявності "обірваних" хімічних зв'язків.

В підрозділі 5.1 розглянуто "хімічні" представлення про структурні моделі ХС. В 60-і роки в роботах Р.Л. Мюллера обґрунтовано представлення про елементарні структурні сегменти, які були названі

структурними одиницями (с.о.). Вони дозволяють описати структурну сітку та ближній порядок розташування атомів ХС. Можливість введення с.о. в ХС обумовлена наявністю короткодіючих сил між атомами. Наявність різних рівнів структурної організації ХС, на яких процеси однакової природи можуть відбуватися з різною швидкістю співставимо з числом та типом структурних сегментів. Тому кінцевий стан ХС не є однозначною функцією тиску, температури та інше, а визначається часом, на протязі якого скло переходить з розплаву в метастабільний стан ( $R_n$ ). Це свідчить, що ХС є адаптивними матеріалами властивості яких визначаються не лише хімічним складом, але й рядом зовнішніх факторів. Згідно принципу адитивності Мюллера, фізико-хімічний параметр  $\Pi$  можна визначити з формули, що містить члени, які відповідають вкладам від відносного числа с.о.:

$$\Pi = \sum_i \Pi_i [c.o.]_i,$$

де  $\Pi_i$  - значення параметру  $\Pi$ , перераховане на с.о.  $i$ -го сорту. В дальнішому, розрахунок проводиться на прикладі бінарних складів ХС типу  $A_\alpha B_{1-\alpha}$ . Так, с.о.  $A_\alpha X_{(m)/n}$  відповідає структурній формулі елементарного сегменту, що містить  $\alpha$ -атомів модифікатора,  $\beta$ - атомів халькогенів, а  $m$  та  $n$ , відповідно, їх валентність, чи координаційне число. Розрахунок показує, що умова повноти с.о. для описання структури ХС задовольняється коли їх число дорівнює числу різних гомо-, чи гетерозв'язків. Приведемо приклади деяких с.о.: система  $A_\alpha B_\alpha Se_{1-\alpha}$ , тип с.о.  $SeSe_{2/2}$ ,  $AsSe_{3/2}$ ,  $A_2 B_2 Se_{4/2}$ ,  $A_2 B_2 As_{3/3}$ ; система  $Ge_\alpha Se_{1-\alpha}$ , с.о.  $SeSe_{2/2}$ ,  $GeGe_{4/4}$ ,  $GeSe_{4/2}$ ,  $GeSe_{2/2} Ge_{2/4}$ ,  $Ge_2 Se_6/2$ .

В підрозділі 5.2 приводяться числові дані про концентраційну залежність радіаційно-стимульованих перетворень в бінарних складах ХС типу  $A_\alpha B_{1-\alpha}$ . Число незалежних с.о., що складає для цього випадку повний набір дорівнює 3. Розрахунок проведено для деяких наборів с.о., що дозволяють описати структуру матеріалу та оцінити фізико-хімічні властивості. Так, для хіміко-структурної формули:

$\alpha_1 A_{m/n} \alpha_2 B_{m/n} \alpha_3 B_{n/m}$  між параметрами  $\alpha_i, i=1, 2, 3$  і, наприклад, числом гетерозв'язків  $x_2$  має місце наступний зв'язок:

$\alpha_1 = (m N_\alpha - x_2) n / Q_1$ ,  $\alpha_2 = x_2 n / Q_1$ ,  $\alpha_3 = (n N_\alpha - x_2) m / Q_1$ ,  $Q_1 = mn + x_2 (n - m)$ , а максимальні зміни фізико-хімічних властивостей припадають на склад:  $\alpha_{ex} = n / (n + m)$ . Для хіміко-структурної формули:  $\beta_1 A_{m/n} \beta_2 A_2 B_{2(m-1)/n} \beta_3 B_{n/m}$ , де:

$$\beta_1 = (N_\alpha (m-1) - x_2) n / Q_2 / (m-1), \quad \beta_2 = x_2 n / Q_2 / (m-n),$$

$$\beta_3 = (n N(1-\alpha) - x_2) / Q_2, \quad Q_2 = n N - x_2,$$

а екстремальний склад  $\alpha_{ex} = n / (m+n-1)$ . І, нарешті, коли хіміко-структурна формула ХС:  $\gamma_1 A_2 B_2 (m-1) / n \quad \gamma_2 AB_m / n \quad \gamma_3 BB_n / n$ , то між параметрами  $\gamma_1$  та  $x_2$  такий зв'язок:

$$\gamma_1 = (2mN_\alpha - 2x_2) / Q_3, \quad \gamma_2 = (4(x_2 - (m-1)N_\alpha) / Q_3,$$

$$\gamma_3 = (n N(1-\alpha) - x_2) / Q_3, \quad Q_3 = N_\alpha (4-2m-n) + n N + x_2,$$

тут  $\alpha_{ex} = n / (m+n)$ . Параметри  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  залежать від числа гетерозв'язків  $x_2$  та не залежать від розміру моделюючого кластера  $N$ . Причому,

$$\sum_1 \alpha_1 = \sum_1 \beta_1 = \sum_1 \gamma_1 = 1.$$

Вказані формули дозволяють дослідити зміну с.о. при радіаційно-стимульованих перетвореннях стекел, оскільки при цьому змінюється число гетерозв'язків  $x_2$ . Аргументи щодо вибору потрібної хіміко-структурної формули ХС дає експеримент, наприклад, для складів  $As-S$   $\alpha_{ex} = 0.4-0.5$ . Амплітуда зміни адитивного параметру ХС визначається як різниця між значеннями  $\rho$ , отриманими для максимально та мінімально насиченими гетерозв'язками. Для прогнозування фізико-хімічних властивостей стекел використовувалися експериментальні значення мікротвердості, показника заломлення та інше. Розрахунок проводився для моделей, що допускали як максимальне насичення гетерозв'язків, чи їх імовірний розподіл в експериментальних зразках. Приведемо аналітичні вирази, наприклад, для густини складів  $As_\alpha S_{1-\alpha}$ , отримані по методу найменших квадратів. Так, експериментальна залежності густини для  $As_\alpha S_{1-\alpha}$  описується рівнянням:

$$\rho_{exp} = 2.928 \alpha + 1.997 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Амплітуду зміни  $\rho$  при радіаційно-стимульованих перетвореннях можна визначити, маючи розрахункові дані, отримані для складів з максимально та мінімально насиченими гетерозв'язками:

$$\rho_{max}^1 = 2.912 \alpha + 2.00 \text{ (г/см}^3\text{)},$$

$$\rho_{min}^1 = 1.75 \alpha + 2.06 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Коефіцієнт кореляції для вказаних виразів не гірше 0.997. Аналогічним чином можна оцінити, наприклад, концентраційну залежність амплітуди показника заломлення ХС  $As_\alpha Se_{1-\alpha}$ :

$$\Delta n = (70.509 \alpha - 7.46) 10^{-3}, \quad \alpha \leq 0.4.$$

Таким чином, використовуючи принцип адитивності Міллера можна

прогнозувати ряд фізико-хімічних параметрів та амплітуду їх зміни при дії зовнішніх факторів.

В підрозділі 5.3 досліджується проблема акумуляції енергії при структурних перетвореннях в ХС. Зміна фізико-хімічних параметрів стекол під дією світла,  $\beta$ -,  $\gamma$ - чи  $n$ - випромінювання є результатом акумуляції енергії випромінювання, як це має місце при дії радіації на кристали. Коли в останньому випадку величину поглинутої енергії можна оцінити, виходячи з дефектного механізму (ефект Вігнера), то для стекол необхідно враховувати структурні фактори, характерні для полімерних матеріалів. Запропонований підхід дозволяє врахувати в ХС "обірвані" хімічні зв'язки, що складно для методів, які виходять з перших принципів. Суть методу в тому, що "переключення" гомо-, гетерозв'язків змінює ступінь іонності та величину енергії зв'язків речовини. Наявність "обірваних" зв'язків зменшує питому енергію зв'язку скла. Розрахунок проводиться на прикладі складу ХС  $\text{Ge}_\alpha\text{S}_{1-\alpha}$ , що має найбільшу різницю електронегативностей. Величина енергії, яка може акумулюватися, визначається як різниця енергії зв'язку ХС без та при наявності гомозв'язків  $x_1, x_2$

$$\Delta E = E(0, x_2, 0) - E(x_1, 0, x_3),$$

де  $E(x_1, x_2, x_3) = (E_{\text{Ge-Ge}} x_1 + E_{\text{Ge-S}} x_2 + E_{\text{S-S}} x_3) / N_{\text{св.}}$ ,  $N_{\text{св.}} = N(1+\alpha)$  та  $\Delta E$  дорівнює:

$$\Delta E = \Delta E_0 \begin{cases} 4\alpha/(1+\alpha) & 0 \leq \alpha \leq 1/3 \\ 2(1-\alpha)/(1+\alpha) & 1/3 \leq \alpha \leq 1 \end{cases}$$

Екстремальний склад скла при наявності "обірваних" зв'язків можна записати як  $\text{Ge}_{\alpha_{\text{eff}}}\text{S}_{1-\alpha_{\text{eff}}}$ , де:

$$\alpha_{\text{eff}} = (1-\tau_2)/(3-\tau_2-\tau_1),$$

$\tau_1, \tau_2$  - відносна доля "обірваних" зв'язків атомів Ge та S, відповідно. Причому,  $\alpha_{\text{eff}} < \alpha_0$ , при  $\tau_1 \leq \tau_2$  та  $\alpha_{\text{eff}} \geq \alpha_0$ , при  $\tau_1 \geq \tau_2$ , де  $\alpha_0 = 1/3$  - значення екстремального складу ХС при відсутності "обірваних" зв'язків. А енергію, яка може акумулюватися в склі знаходиться як:

$$\Delta E = (2 E_{\text{Ge-Ge}} \alpha \tau_1 + E_{\text{S-S}} (1-\alpha) \tau_2) / (1+\alpha) +$$

$$+\Delta E_0 \begin{cases} 4 \alpha (1-\tau_1) / (1+\alpha) & 0 \leq \alpha \leq \alpha_{\text{eff}} \\ 2 (1-\alpha) (1-\tau_2) / (1+\alpha) & \alpha_{\text{eff}} \leq \alpha \leq 1. \end{cases}$$

Приведено також вирази для визначення екстремального складу в

потрійних складах ХС як  $A_{\alpha}B_{\beta}C_{1-\alpha-\beta}$ , а також для довільної кількості компонент. Показано, що збільшення числа компонент скла зменшує його енергоємність.

В розділі 6 досліджується вплив структурної анізотропії на радіаційну міцність напівпровідників. Як вказувалося раніше, шаруваті як  $InSe$ ,  $BiTeJ$ ,  $GaS$ , чи ланцюгові -  $SbS_2$ ,  $BiSeJ$  кристали мають високу РС. Представляє інтерес дослідити фізику процесів, що визначають РС напівпровідникових надграток. Відомо, що ван-дер-ваальсовий простір в сильноанізотропних кристалах (САН) є місцем переважної локалізації домішкових атомів. Як показано, динаміка РД в міжшаровому (-ланцюговому) просторі визначає РС таких матеріалів, а також характер зміни анізотропії фізико-хімічних властивостей, наприклад, шляхом утворення "ковалентних" мостиків. І, нарешті, показано, що шляхом радіаційної обробки можна "виключити" зонний механізм провідності перпендикулярно шарам (ланцюгам) кристалів. Це ж саме має місце для надграток.

В підрозділі 6.1 розглянуто особливості динаміки носіїв струму в природних та штучних анізотропних структурах. Ці властивості в значній мірі визначають характер кінетичних явищ в опромінених шаруватих та ланцюгових структурах. Приведено аргументи щодо вибору модельного спектру носіїв струму в таких структурах та гамільтоніану електронної підсистеми в представленні вторинного квантування. Для напівпровідникових надграток встановлено критерій, що пов'язує можливість спостереження в них квантових ефектів з технологічними флуктуаціями параметрів шарів  $\Delta d$ :

$$\sqrt{\Delta d^2/d} \leq \alpha(d)/\sqrt{N},$$

де  $N, d$ - відповідно, число та період шарів,  $0.75 \leq \alpha \leq 1$ . Нелінійність енергетичного спектру носіїв струму, наприклад, в шаруватих кристалах обумовлює особливості їх кінетичних коефіцієнтів. Приведено дані розрахунку та співставлення з експериментом магнітної сприйнятливості, електропровідності шаруватих кристалів, обговорюється їх анізотропія та нелінійний характер. Нелінійність спектру носіїв струму таких матеріалів, а також те, що вони дозволяють описувати редукцію від 3D до 2D (1D) електронного газу проявляється на їх термодинамічних функціях. Приведено дані розрахунку вільної енергії, ентропії, електронної теплоємності, використовуючи

слідуючі формули:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^{\infty} \epsilon g_{CA}(\epsilon) / 4kT \sinh^2((\epsilon - \mu) / 2kT) (\partial \mu / \partial T + (\epsilon - \mu) / T) d\epsilon,$$

$$S(T) = - \int_0^T dT' C_V / T', \quad n_{CA} = \int_0^{\infty} g_{CA}(\epsilon) f(\epsilon - \mu) d\epsilon, \quad U = \int_0^{\infty} \epsilon g_{CA}(\epsilon) f(\epsilon - \mu) d\epsilon,$$

$$F = U - ST.$$

Показано, що при переході від 3D- до 2D-динаміки електронів досягається найбільш імовірна (максимум S) та найбільш стійка (мінімум F) конфігурація електронного газу в шаруватих структурах.

Підрозділ 6.2 присвячений дослідженню локалізації РД та проблемі "ковалентних містків" в САК. РД, частично розташовуючись в ван-дер-ваальсовому просторі САК, можуть вступати в ковалентний зв'язок з атомами сусідніх шарів (ланцюгів). Утворені таким чином "ковалентні містків" можуть суттєво зменшувати анізотропію фізичних властивостей САК. Розраховано енергетичний спектр та аналізуються електричні властивості шаруватих кристалів для малих ( $c \ll l$ ) та значних концентрацій "ковалентних містків". Показано, що наявність "ковалентних містків" приводить до появи домішкової підзони, параметри якої визначаються характером взаємодії РД та атомів шарів, а також до перенормування початкового спектру САК.

В підрозділі 6.3 розв'язана задача про вплив розмірних ефектів на характер рекомбінації РД в шаруватих кристалах без та при наявності постійного радіаційного поля. Розглянуто реакцію типу  $A + B = 0$ , причому швидкість рекомбінації РД, вважається, спадає з віддалю  $r$  між ними:  $\omega(r) = \omega_0 \exp(-r/a)$ . Розрахунок свідчить, що ефекти шаруватості можуть суттєво (~5-10 раз) збільшувати швидкість рекомбінації РД. Показано також, що процес акумуляції РД в шаруватих кристалах більш чутливий до параметрів радіаційного поля, ніж в кристалах з кубічною ґраткою. Причому, при збільшенні анізотропії САК зростає можливість акумуляції РД в радіаційних полях, що відрізняє вказані кристали від кубічних.

І, нарешті, в підрозділі 6.4 розглянуто вплив параметрів хаотичних полів РД на динаміку носіїв струму в САК, використовуючи критерій Іоффе-Регеля. Згідно нього довжина вільного пробігу не може бути меншою параметра кристалічної ґратки. Позаяк в САК параметри ґратки відрізняються, слід сподіватися на особливості кінетичних явищ в них при опромінюванні. Розрахунок проведено для

моделі, коли носії струму мають еліпсоїдальний спектр, а також при врахуванні можливості "розкриття" ізоенергетичних поверхонь. В першому разі показано, що для локалізації носіїв струму необхідні більші (менші) значення амплітуд хаотичного потенціалу РД перпендикулярно (вздовж) шарів, ніж в ізотропному випадку. Показано, що при врахуванні ефектів шаруватості, змінюючи ступінь виродження носіїв струму або розвпорядкування речовини можна добитися їх локалізації в шарах структури.

Розділ 7 розглядає методичні питання радіаційного експерименту: метрології радіаційних полів ЯЧУ та основам радіаційної атестації напівпровідникових матеріалів. Розробка цих питань важлива для створення банку даних про фактичну РС матеріалів як основу для створення РС апаратури. Матеріал ґрунтується на досвіді робіт по радіаційній атестації матеріалів та приладів космічного та спеціального призначення, що проводилися на базі мікротрону МЗО ІЄФ (раніше УжВ ІЯД) АН України в 1985-1991 рр.

В підрозділі 7.1 обговорюються питання дозиметричного супроводу атестаційних експериментів, що передбачає дослідження методів інтегрального потоку (флюенсу), щільності потоку, енергетичного спектру електронів, нерівномірності опромінювання по перерізу пучка ядерних частинок та визначення точності цих методів. Інша група питань, що підлягає атестації пов'язана з просторово-часовими та енергетичними характеристиками радіаційного поля. І, нарешті, предметом атестації є експлуатаційні характеристики ЯЧУ, що впливають на просторово часові та енергетичні параметри радіаційного поля та визначення їх допустимих відхилень, що забезпечують при опроміненні підтримання енергії та щільності потоку з заданою похибкою.

В підрозділі 7.2 теоретичні заключення, отримані в попередніх розділах, покладені в основу запропонованої схеми радіаційної паспортизації матеріалів по степені їх РС, що включає в себе: обґрунтування та вибір критеріальних параметрів, по яких проводиться атестація та умов її проведення. Роботи по радіаційній паспортизації матеріалів та створенню відповідного банку даних мають включати наступні етапи: вибір параметрів атестації речовини (по електрофізичних, оптичних, механічних властивостях); атестація полів опромінювання ЯЧУ; проведення атестаційних вимірювань критеріальних параметрів (під час опромінювання, високо-, низькотемпературні ви-

міривання та інше) і, нарешті, отримання числових значень, що характеризують амплітуду зміни параметрів речовини, та релаксаційні властивості.

### Основні результати та висновки.

1. Залежність залишкової дефектності речовини від умов опромінювання як параметрів радіаційного поля, температури та інше свідчать про умовність поняття РС. З одного боку це вказує на широкі можливості радіаційної технології, позаяк є великий набір технологічних параметрів: енергія, щільність потоку ядерних частинок, температура опромінювання та термообробки для модифікації властивостей матеріалів, чи синтезу нових. З іншого — вимагає розробки основ радіаційної паспортизації матеріалів для створення банку даних про РС матеріали, який необхідний для цільової вибірки РС апаратури.

2. Міцність та особливості хімічної будови речовини впливають як на швидкість введення, так і на стійкість РД до термічного та радіаційного відпалу. Про це свідчить наявність РС матеріалів серед кристалічних (сильноанізотропні, дефектні матеріали, алмаз, корунд) та аморфних, наприклад, ХС, які суттєво відрізняються по механічній міцності.

3. Запропоновано єдиний підхід в якому основний та метастабільні стани матеріалів: кристалічних чи аморфних розрізняються величиною питомої енергії зв'язку. Так, в основному стані відсутні дефекти чи "обірвані" хімічні зв'язки (кристали) або ж гетерозв'язки максимумально насичені (стекла). В разі адитивності енергії зв'язку речовини по енергії утворення дефектів чи енергії розриву хімічних зв'язків можна записати прості правила для визначення (квантування) енергетичного спектру структурних станів  $\epsilon_1$ . Енергетичний спектр  $\{\epsilon_1\}$  має бути доповнений спектром  $\{V_1\}$  потенціальних бар'єрів між ними. Сукупність значень  $\{\epsilon_1, V_1\}$  визначає енергетику метастабільних станів в твердих тілах та кінетичні параметри переходів між ними.

4. Систематику структурних станів неметалічних матеріалів можна провести в рамках статистичного методу, який враховує нееквівалентність атомів з різною енергією зв'язку (т.т. "кольором") в речовині. Тоді замість позиційного принципу при знаходженні виродження метастабільних станів: комбінаторики розташувань атомів

(зв'язків) по "правильних" та "неправильних" вузлах (зв'язках) гратки можна використати урнову модель кольорових кульок. Особливістю статистики, що отримана - можливість більш точного врахування хімічної будови речовини, типу РД та характеру їх кластеризації.

5. ХС є адаптивними матеріалами, наявність "м'яких" атомних конфігурацій приводить до лабільності структурної сітки та можливості "переключення" гомо-, гетерохімічних зв'язків под дією зовнішніх факторів. Використовуючи принцип адитивності ХС по сорту та числу структурних одиниць Мюллера можна встановити зв'язок між станом скла на енергетичній діаграмі ( $\epsilon_1$ ) та фізико-хімічними властивостями. Розрахунок свідчить про наявність складів ХС, амплітуда індукованої зміни параметрів в яких максимальна. Наявність "обрваних" хімічних зв'язків, а також обмеження числа с.о. Мюллера змінює значення екстремального складу ХС. Результати розрахунку дозволяють також пояснити відносну температурну стійкість параметрів ХС.

6. Зміна фізико-хімічних властивостей ХС під дією випромінювання супроводжується акумуляцією енергії як це має місце в кристалах. Коли в останньому випадку величину поглинутої енергії можна оцінити, виходячи з вакансійно-дефектного механізму, то для ХС слід врахувати "переключення" гомо-, гетерохімічних зв'язків. Наявність "обрваних" зв'язків збільшує енергоємність структурної сітки стеккол. Показано, що максимальна величина радіаційної енергії може акумулюватися: а) в складах, де максимальна різниця електровід'ємностей атомів аморфних сплавів, б) - в складах, екстремальних по амплітуді, наприклад, радіаційно-структурних перетворень. Розрахунок свідчить, що в залежності від складу ХС при структурних перетвореннях може акумулюватися енергії  $\sim 10 \cdot 10^{-3}$  Дж/см<sup>3</sup>.

7. Наявність постійного радіаційного поля приводить до стимульованих переходів між рівнями  $\epsilon_1$ , що можна врахувати в методі кінетичних рівнянь для визначення функції розподілу  $f_1$  по рівнях  $\epsilon_1$ . Має місце еквівалентність термодинамічного та кінетичного (стаціонарне радіаційне поле) підходів для визначення рівноважного стану речовини без та при наявності радіаційного поля, що дозволяє розрахувати основні термодинамічні функції речовини з точковими РД в постійному радіаційному полі. Теоретично встановлено умови стаціонарного ефекту типу Вігнера: перетворення енергії радіацій-

ного поля в теплому за допомогою дефектної підсистеми кристалу, чи внаслідок "переключення" хімічних зв'язків в стеклах. В радіаційному полі при перевищенні критичної концентрації точкових РД можуть утворюватися "дефектні" краплини.

8. Кількісною характеристикою РС матеріалів може служити ефективна температура  $T^*$ , що характеризує рівноважну концентрацію РД в радіаційному полі (абсолютна характеристика) або ж по відношенню до ефективної температури речовини-еталону в цьому ж радіаційному полі (відносна характеристика).

9. Сильноанізотропні кристали є перехідним ланцюгом між впорядкованими та неупорядкованими, між 3D та 2D (1D)- структурами, а їх властивості, в тому числі і РС, визначаються особливостями спектру електронного газу та динаміки РД. Характер взаємодії РД в міжшаровому (-ланцюговому) просторі визначає РС або, наприклад, зміну анізотропії таких матеріалів внаслідок утворення "ковалентних мостиків". Процес акумуляції РД в шаруватих кристалах більш чутливий до параметрів радіаційного поля, ніж в кристалах з кубічною ґраткою. Шляхом радіаційної обробки можна "виключити" зонний механізм провідності перпендикулярно шарам (ланцюгам) САК, чи напівпровідникових надґраток.

По темі дисертації опубліковано більше 75-ти друкованих робіт, основний зміст викладено в наступних роботах:

1. Берча Д.М., Заячковский М.П., Заячковская Н.Ф., Маслик В.Т. Магнитная восприимчивость некоторых кристаллов  $A^{56}S^{77}$  // Физ. твердого тела.-1975.- т.17, N.7.- С.2122-2124.
2. Берча Д.М., Маслик В.Т., Заячковский М.П. Энергетический спектр и электрические свойства сильноанизотропных кристаллов с "ковалентными мостиками" // Укр. физ. ж.-1975.- т.20, N.9.- С.1417-1421.
3. Берча Д.М., Маслик В.Т., Заячковский М.П. Эффекты анизотропии и особенности влияния некоторых факторов на энергетический спектр полупроводника // Тезисы докл. 4 Совещания по теории полупроводн. Киев, 1975 г.-Киев: Наукова думка, 1975.- С.27.
4. Маслик В.Т. Механизм переноса заряда в аморфных материалах в 2-х центровой модели // Acta Phys. Hungar.-1977.- v.42, N.4.- P.365-367.
5. Берча Д.М., Маслик В.Т., Заячковский М.П. Энергетический спектр электронов слоистых и цепочечных кристаллов в магнитном поле // Укр. физ. ж.-1976.- т.21, N.11.- С.1863-1868.

6. Берча Д.М., Маслик В.Т. Особенности перехода металл-диэлектрик в сильноанизотропных кристаллах в рамках модели Хаббарда//Матер. 2-й Всесоюзной конф. по фазовым перех."металл-диэлектрик". Москва-Львов, Вид-во Львів.ун-ту, 1977, с.121.
7. Маслик В.Т., Берча Д.М. Спектр сильноанизотропных кристаллов с "ковалентными мостиками" и метод самосогласованной Т-матрицы// Физ.электроника (Львів).-1977.-Вып.15.-С.8-12.
8. Maslyuk V.T., Bercha D.M. Magnetic quantization in layered crystals//Sov.J.Low Temp.Phys.-1977.-v.3.N.8.-P.1025-1035.
9. Maslyuk V.T., Bercha D.M., Shulga V.G. Statistical properties of an electron gas in "superlattices" and layered crystals//Sov.J. Low Temp.Phys.-1979.-v.5,N.6.-P.610-617.
10. Берча Д.М., Маслик В.Т. Корреляционные эффекты и устойчивость сильноанизотропных квазидвумерных структур//Тез.докл.10 Совещания по теории полупроводников, Новосибирск.-1980.-т.2.-С.53-55.
11. Маслик В.Т. Квантовые осцилляции при туннелировании//Укр.физ.ж.-1980.-т.25,N.3.-С.255-258.
12. Маслик В.Т., Фенич П.А. Критерии оптимальности периодических структур в условиях технологических флуктуаций параметров//Физ. и техн.полупроводников.-1980.-т.14,N.11.-С.2274-2276.
13. Берча Д.М., Маслик В.Т. Модельный энергетический спектр и термодинамические свойства электронного газа в сильноанизотропных кристаллах.-Киев, 1981.-30 с.-(Препринт/АН УССР, ИТФ;НЗР).
14. А.с. СССР от 4.05.1981.-/Бурачек В.Г., Гречка Г.П., Маслик В.Т., Маслов В.П., Миголинец И.М., Опачко И.И., Скачков М.М., Фенич П.А.
15. Маслик В.Т., Фенич П.А. Полупроводниковые сверхрешетки // Заруб. электронная техн., ЦНИИ, электроника.-1981.-N.8.-66с.
16. Берча Д.М., Маслик В.Т. элементарные возбуждения и взаимодействие в низкоразмерных структурах// В кн.Сложные полупроводники.- Ужгород, Изд-во УжГУ, 1981.-С.151-159.
17. Маслик В.Т., Дойников Л.И., Дмитриев В.Д., Кириленко В.В., Шелоков Р.Н. Фазовые переходы в аморфных полупроводниках//Тез.докл.Межд. конф. Аморфные полупроводники-82, Бухарест.-1982.-с.84.
18. Маслик В.Т., Дойников Л.И. Иерархия структурных состояний в халькогенидных стеклах//Физ. твердого тела.-1983.-т.25.N.5, С.1512-1514.
19. А.с. СССР N.188537 от 4.05.1983.-/Бродин М.С., Запесочный И.П.,

- Маслик В.Т., Опачко И.И., Блонский И.В., Гоер Д.Б.
20. Маслик В.Т., Дойников Л.И. Энергетика структурных превращений в халькогенидных стеклах//Укр.физ.ж.-1984.-т.29.,н.11.-С. 1673-1679.
  21. Маслик В.Т., Дойников Л.И. Аморфні напівпровідники-від ідеї до виробництва/Київ, Вид-во Знання.-47 С.
  22. Маслик В.Т., Дойников Л.И. Термокинетический метод в теории халькогенидных стекол/Физ.электроника (Львів).-1985.-вып.30.-С.235-242.
  23. Маслик В.Т. Локализация Андерсона в сильноанизотропных структурах.-Киев, 1985.-14 с.- (Препринт/АН УССР, ИЯИ; н.24).
  24. А.с. СССР №.3085167 от 22.02.1985.-/Маслик В.Т., Опачко И.И.
  25. А.с. СССР №.3044691 от 1.03.1986.-/Запесоцкий И.П., Опачко И.И., Маслик В.Т.
  26. Маслик В.Т., Дойников Л.И. Акумуляція енергії при структурних перетвореннях в халькогенидних стеклах//Доп.АН УРСР. Сер.А.-1986 -Н.8.-С.61-65.
  27. Маслик В.Т. Удельная энергия связи и радиационная повреждаемость твердых растворов  $A^2B^6$ //Тез.2-го Всесоюз. конф. Материаловедение халькогенид. и кислородосод. полупроводников, Черновцы.-1986.-ч.2.-С.150.
  28. Берча Д.М., Маслик В.Т., Иваняс А.Ф. Влияние корреляционных эффектов на анизотропию электронных свойств в слоистых кристаллах//Укр.физ.ж.-1988.-т.33,н.4.-С. 236-241.
  29. А.с. СССР №.1401938 от 8.02.1988.-/Маслик В.Т., Опачко И.И., Дойников Л.И.
  30. Маслик В.Т. Устойчивые состояния и упорядочение в полупроводниковых кристаллических и аморфных сплавах/-Киев, 1987.-25 с.- (Препринт/АН УССР, ИЯИ; н.23).
  31. Маслик В.Т. Конфигурационная энтропия и упорядочение в твердых растворах//Изв.АН СССР. Неорг. материалы.-1989.-т.25,н.1.-С.154-156.
  32. Маслик В.Т., Дойников Л.И. Пределы адаптации халькогенидных стекол к внешним факторам//Укр.физ.ж.-1989.-т.34,н.3.-С.454-459.
  33. Maslyuk V.T., Dojnikov L.I. Energetics of chalcogenide glass structural states//Proc.2 Symp. Solid St. Chemistry, Pardubice, Czechoslovakia, June, 26-30.-1989.-P.337-338.

34. Маслик В.Т., Дойников Л.И. Прогнозирование свойств халькогенидных стекол с учетом их адаптивности по методу "состав-свойство"/Матер. I2 Укр. респ. конф. по неорганической химии, Симферополь. -1989. -т. I. -с. I60.
35. Maslyuk V.T., Dojnikov L.I. Structural state statistics and adaptivity of amorphous polymer semiconductors//Матер. конф. "Некристаллические полупроводн.-89", Ужгород. -1989. -т. I. -с. 55-57
36. Маслик В.Т., Маринец Т.И. О радиационной стойкости сильноанизотропных кристаллов//Письма в ЖТФ. -1989. -т. I5, N.23. -С. 85-88.
37. Маслик В.Т. Упорядочение в полупроводниках со сложными дефектами//Вопросы атомной науки и техн. Сер. Физ. радиационных повреждений и радиационное материаловедение. -1989. -N.4(5I). -С. 4I-43.
38. Маслик В.Т. Составы сложных халькогенидных стекол, отвечающих максимальным изменениям физико-химических свойств//Изв. АН СССР. Неорг. материалы. -1990. -т. 26, N.7. -С. I542-I544.
39. Маслик В.Т. Устойчивые состояния и структурные превращения в а-SI//Физ. и техн. полупроводников. -1990. -т. 24, N.7. -С. I332-I334.
40. Maslyuk V.T. Stable states and ordering in chalcogenide vitreous semiconductors//Phys. Status Solidi. -1990. -v. 161, b). -P. 43-54.
- 4I. Маслик В.Т., Дойников Л.И. Адаптивность и проблема прогнозирования параметров стекол по принципу "состав-свойство"/в кн. Получение и св-ва сложн. полупроводников. -К., УМКВО. -199I. -С. 94-106
42. Маслик В.Т. Энергетическая схема и статистика структурных состояний полупроводника с дефектами//Тез. сем. Энергетич. структура неметаллич. кристаллов с различным типом химической связи, Ужгород. -199I. -С. I29-I30.
43. Маслик В.Т., Колб А.А., Бутурлакин А.Н., Гоер Д.Б. Эффекты кластеризации радиационных дефектов в полупроводниках под облучением. -Киев, 199I. -I9 с. - (Препринт/АН УССР, ИЯИ; N. I2).
44. Маслик В.Т. Статистика радиационных дефектов в стационарных полях излучений. -Киев, 199I. -II с. - (Препринт/АН УССР, ИЯИ; N. 39).
45. Маслик В.Т. Радиационная прочность полупроводников//Изв. АН Росси. Неорг. материалы. -1992. -т. 28, N. I2. -С. 2388-2398.
46. Popovich K., Maslyuk V.T. Microtron experiments in radiation physics//Indo-Soviet meeting on microtrons (January 22-24, 1992). -Abstracts, Venue Centre for Advanced Technology, Indore (India). -1992. -P. 24.





461781

AB 29.602

**AB 29.602**