

ЕЛЕКТРОННО-ІНДУКОВАНІ ЗМІНИ ОПТИКО-РЕФРАКТОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ $Sb_2S_3-GeS_2$

М.М. ПОП, М.О. МАЛЕЦ, І.І. ШПАК, Д.Г. СЕМАК

УДК 621.315.592
© 2010

Ужгородський національний університет, НДІ фізики і хімії твердого тіла
(Вул. Підгірна, 46, Ужгород 88000; e-mail: *shpak@univ.uzhgorod.ua*)

Досліджено вплив електронного опромінення на зміну оптико-рефрактометричних (ОР) параметрів халькогенідних склоподібних сплавів системи Ge–Sb–S за розрізом $Sb_2S_3-GeS_2$. Проведено аналіз композиційних залежностей електронно-індукованих ефектів в досліджуваній системі. Отримані результати інтерпретовано в межах моделі “перемикання” гомо-, гетерохімічних зв’язків матриці ХСН.

1. Вступ

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) є перспективними матеріалами для оптичного приладобудування середнього і далекого ГЧ-діапазонів. Вони мають високу прозорість, хімічну і радіаційну стійкість, забезпечують можливість синтезу матеріалів з широким спектром фізико-хімічних та оптичних параметрів шляхом зміни типу та кількісного співвідношення катіонної й аніонної складових у сплавах.

Дослідження радіаційно-індукованих змін (РІЗ) фізико-хімічних та оптичних параметрів ХСН зумовлене пошуком оптимальних активних середовищ для прикладного застосування в оптоелектроніці у ролі пристроїв передавання та збереження інформації, чутливих елементів твердотільних дозиметричних систем промислового призначення тощо. Вивчення фізичної суті процесів, що проходять на мікро- і макрорівнях при радіаційних навантаженнях, дає можливість ціленаправлено проводити пошук радіаційно стійких матеріалів та модифікувати їх властивості. Важливі такі дослідження і в аспекті розробки керованого технологічного процесу синтезу ХСН з наперед визначеними функціональними параметрами і

коректного розуміння природи радіаційно- та фотоструктурних індукованих перетворень в них.

Таким чином, мета даної роботи полягала в дослідженні композиційної поведінки електронно-індукованих змін оптико-рефрактометричних параметрів скловидних сплавів системи Ge–Sb–S по розрізу $(GeS_2)_{100-x}(Sb_2S_3)_x$, $x = 0-50$ моль%.

2. Експериментальна частина

Склоутворення в системі Ge–Sb–S досліджено у низці робіт [1–3]. Синтез стекол проводили методом прямого сплавлення елементарних компонентів у відповідних пропорціях. У ролі вихідних компонентів використано елементарний Ge з питомим опором, не меншим за 50 Ом·см, Sb та S чистоти, не гіршої за В6. Використовували методику двотемпературного синтезу, при якій ампули з наважками спочатку нагрівали до 820–850 К зі швидкістю 3–4 К/хв, після чого витримувались при цих температурах 12–15 годин. Далі температуру ампул збільшували зі швидкістю 1–3 К/хв до температур 20–30 більше температури плавлення наважок і при цих температурах розплав витримували 15–20 годин. Синтезовані скловидні злитки відпалювали протягом кількох годин при температурі на 20–30 градусів нижче температури склування для зняття залишкових напруг, які неминуче виникають під час загартування розплаву. Відсутність кристалічних включень і областей кристалізації підтверджує характерний раковистий злам, одержаний на зливках всіх складів, результати рентенофазового (ДРОН 4-3, CuK_{α} -випромінювання) і мікроструктурного (мікроскоп ММУ) аналізів.

При оптичних дослідженнях спектрів поглинання використовували дифракційний монохроматор МДР-3, спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ було отримано з експериментальних досліджень пропускання, відбивної здатності за методикою і на установці, описаних у роботі [4]. Для досліджень використовували зразки різної товщини ($d = 40 - 150$ мкм), похибка визначення коефіцієнта поглинання $\Delta\alpha/\alpha < 10\%$ при $1 \leq \alpha d \leq 3$. Показник заломлення вимірювали методом призми. Розмір заломлюючих граней призми становив 10×12 мм, а кут між ними $11-13^\circ$. Похибка визначення показника заломлення для всієї досліджуваної області становить $2 \cdot 10^{-4}$.

Опромінення халькогенідних стекел системи Ge-Sb-S здійснювали мікротроном М-10 з енергією прискорених електронів 5 МеВ та густиною потоку 10^{11} електрон-см $^{-2}$ ·с $^{-1}$, при цьому досягнуто значення потоку частинок на площу опромінення в діапазоні $10^{17} - 10^{18}$ електрон-см $^{-2}$. Моноенергетичність пучка електронів становила 0,05%, неоднорідність поля опромінення не перевищувала 8-10%. Зразки різного складу закріплювали на спеціальному тримачі і одночасно опромінювали рівномірним пучком електронів.

Значення середнього координаційного числа Z розраховували за співвідношенням

$$Z = (4x + 3y + 2z)/100, \quad (1)$$

де x, y, z – атомна (молекулярна) частка Ge, S і Sb; 4, 3 і 2, відповідно, координаційні їх числа в ковалентно-ув'язаному структурному каркасі. Для кількісного опису РІЗ використовували відносну зміну величини $\Delta T(\lambda)$ або $\Delta\alpha(h\nu)$, тобто різницю коефіцієнтів оптичного пропускання (поглинання) зондуючого випромінювання при фіксованій довжині хвилі до і після опромінення.

3. Експериментальні результати та їх обговорення

Проведені експериментальні дослідження краю фундаментального поглинання чистих та опромінених стекел системи Ge-Sb-S показали, що спектральна залежність коефіцієнта поглинання характеризується експоненціальною залежністю, тому, виходячи з цього, проведено аналіз отриманих результатів згідно зі співвідношенням [1, 5, 6]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \frac{h\nu - E_g^*}{E_0(T, X)}, \quad (2)$$

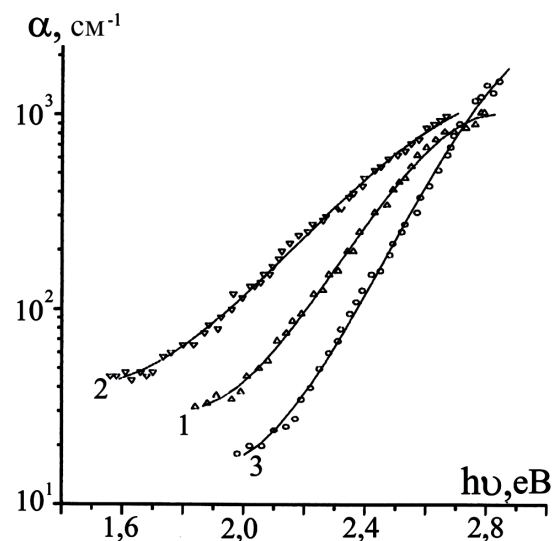


Рис. 1. Край поглинання α скловидного $(\text{GeS}_2)_{0,5}-(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ до опромінення (1), після опромінення (2) та після відпалу (3)

де E_g^* – оптична псевдоцілина, яка відповідає енергетичному положенню краю поглинання при фіксованому $\alpha_0 = 10^3$ см $^{-1}$ рівні поглинання, $E_0(X, T)$ – енергетична ширина експоненціального хвоста, яка визначається композиційним (X) і температурним (T) розупорядкуванням.

Вважаючи, що $E_0(T, X)$ містить внески різних типів розупорядкування, та розділяючи їх, можна записати

$$E_0(T, X) = E_0(T) + E_0(X), \quad (3)$$

де $E_0(T)$ – температурне розупорядкування, зумовлене сильним фонним ангармонізмом, $E_0(X)$ – статичне структурне розупорядкування, яке, в свою чергу, можна представити так:

$$E_0(X) = E_0(X_0) + E_0(X'), \quad (4)$$

$E_0(X_0)$ – структурне розупорядкування “ідеального” скла, а $E_0(X')$ – наведене структурне розупорядкування внаслідок радіаційного, технологічного та інших навантажень. У нашому випадку під $E(X')$ слід розуміти додаткове структурне розупорядкування, наведене внаслідок електронного опромінення зразків. Незалежний від температури член у формулі (2) має місце тільки у виразі для краю поглинання аморфних і сильно легованих матеріалів [1, 6].

На рис. 1 показано край власного поглинання стекел $(\text{GeS}_2)_{0,5}-(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ неопроміненого відпаленого та опроміненого (після відпалу) при 300 К. Внаслідок

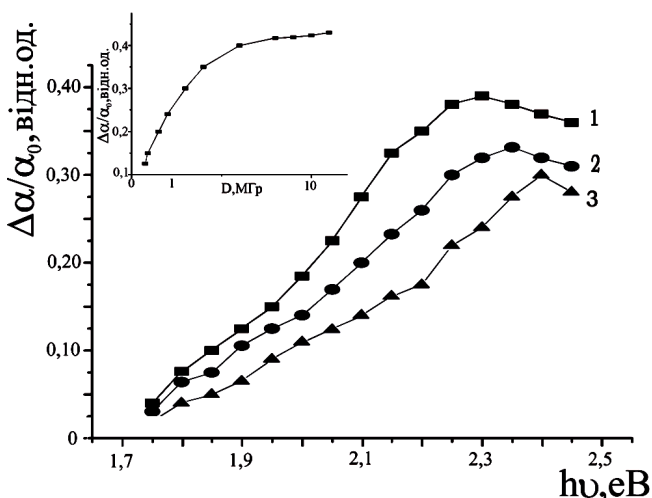


Рис. 2. Спектральні характеристики РІЗ оптичного поглинання складу з $Z = 2,61$ через 1 добу (1), один (2) і три місяці (3). На вставці – дозова залежність $\Delta\alpha/\alpha_0$ для скловидного GeS_2

дії електронного опромінення спостерігається довгохвильовий зсув краю та збільшення його енергетичної ширини (рис. 1, крива 2). У відпалених зразках величина радіаційно-індукованого зсуву краю поглинання збільшується (рис. 1, крива 3). Це пов'язано з тим, що край поглинання відпалених зразків, завдяки відсутності внутрішніх напружень та більш однорідному розподілу компонентів, в порівнянні з невідпаленими зразками, зміщений у короткохвильову область. Температурна залежність нахилу краю фундаментального поглинання в інтервалі температур 80–300 К незначна. Параметри краю стекол Sb_2S_3 та $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ наведено в табл. 1.

Наведені експериментальні дані та аналіз літературних даних [7–18] дозволяють вважати, що індуковані під дією високоенергетичних потоків електронів зміни фізичних властивостей стекол ХСН залежать від параметрів радіаційного навантаження (доза, потужність дози, температура в каналі джерела), термічної передісторії зразків. Метастабільний стан скла після опромінення характеризується зміною співвідношення гетеро- і гомозв'язків у відношенні до початкового стану та акумуляцією радіаційної енергії. Попередні дослідження РІЗ у халькогенідних стеклах та плівкових конденсатах на їх основі показали [8, 9, 11, 16], що електронне опромінення з середньою енергією понад $E \geq 1$ МеВ викликає довгохвильовий зсув їх краю власного поглинання і зміну його параметрів. Аналогічний ефект електронно-індукованого потемніння спостерігається і у випадку дослідження скло-

видних сплавів системи Ge–Sb–S за розрізом GeS_2 – Sb_2S_3 . При цьому сумарний ефект РІЗ суттєво залежить від хімічного складу сплавів (табл. 2), при цьому спектральне положення і величина закономірно зсувається у бік більших енергій по мірі зростання Z , корелюючи з концентраційною поведінкою оптичної псевдощільності цих сплавів [1, 7, 19].

Як видно з рис. 2, величина максимуму $\Delta\alpha/\alpha_0$ поступово зменшується з часом протягом декількох місяців після електронного опромінення, а його спектральне положення зсувається в короткохвильову область. Отже, ефект електронно-індукованого потемніння є нестабільним і містить в собі дві складові: динамічну, яка затухає з часом, і статичну (залишкову), яка зберігається тривалий час в опроміненіх зразках. Дозову залежність спектральної характеристики РІЗ оптичного поглинання для GeS_2 наведено на вставці рис. 2, з якого випливає, що поріг чутливості до електронного опромінення для досліджуваних матеріалів починається з дози $D \sim 0,7 \cdot 10^5$ Гр і виходить на насичення при $D \sim 0,8 - 0,9$ МГр залежно від складу сплавів. Відомо [20], що густина і показник заломлення величини взаємозв'язані. При опроміненні зміни густини досліджуваних стекол у межах похибки нами не зафіксовано. Тому відносну зміну показника заломлення Δn (табл. 1) слід, очевидно, пов'язувати зі зміною електронної поляризованості компонентів сплаву. Така зміна поляризованості може бути викликана як топологічною переорієнтацією існуючих до опромінення дефектів у формі так званих пар зі змінною валентністю, включаючи перемикання жорстких ковалентних зв'язків, так і з електронно-індукованим створенням нових [7, 15–18].

Композиційна поведінка відносних величин сумарного, динамічного і статичного ефектів (табл. 2) визначається середнім координаційним числом. Аналіз показує, що сумарний внесок зростає при зро-

Т а б л и ц я 1. Величина оптичної псевдощільності E_g^* , енергетична ширина краю E_0 , величина статичного структурного $E_0(X)$ і температурного $E_0(T)$ внесків та зміна показника заломлення Δn стекол Sb_2S_3 та $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$

Параметр	Sb_2S_3		$((\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5})$	
	D0	D1	D0	D1
E_g^* (300 K), eV	1,651	1,671	2,37	2,34
E_0 , MeV	56,0	68,3	61,2	74,7
$E_0(X)$	38,1	46,2	40,8	62,9
$E_0(T)$	17,9	22,0	20,4	11,8
$\Delta n \cdot 10^6$ (300 K)	–	17	–	21

Т а б л и ц я 2. Композиційна залежність електронно-індукованих змін оптичного пропускання халькогенідних стекел системи Ge–Sb–S

Хімічний склад	Z	Сумарний ефект		Статична складова		Динамічна складова	
		$h\nu_{\max}$, eV	ΔT_{\max} , відн. од.	відн. од.	%	відн. од.	%
GeS ₂	2,66	1,8	0,056	0,039	20	0,017	30
(GeS ₂) _{0,8} (Sb ₂ S ₃) _{0,2}	2,61	1,71	0,053	0,039	66	0,020	34
(GeS ₂) _{0,7} (Sb ₂ S ₃) _{0,3}	2,58	1,68	0,045	0,028	62	0,017	38
(GeS ₂) _{0,5} (Sb ₂ S ₃) _{0,5}	2,53	1,59	0,021	0,09	43	0,012	57

станні Z, відповідно величина динамічної складової теж зменшується. Таку поведінку можна пов'язати з пониженням енергетичного бар'єра радіаційно-індукованих дефектних станів у склоподібній матриці з вищим ступенем делокалізації хімічних зв'язків, що приводить, очевидно, до зменшення концентрації даних дефектів. Величина сумарного ефекту РІЗ та співвідношення між динамічним (статичним) внеском значно залежить також від величини компактності, яка сприяє тривалій стабілізації індукованих дефектів [11]. Не менш важливу роль для проходження РІЗ відіграє і концентрація валентних електронів $N_\nu = n_\nu/n_a$, де n_ν і n_a – число валентних електронів і числа атомів на формульну одиницю відповідно. Дійсно, для досліджуваних стекел параметр $\gamma = (N_\nu - 4)/4 > 0$ і відповідно до класифікації, проведеної в [19], такі матеріали відносяться до дефектних, тобто саме дефектність ХСН визначає ефективність процесів координаційного дефектоутворення.

4. Висновки

На основі проведених досліджень електронно-індукованих змін оптико-рефрактометричних у ХСН потрійної системи Ge–Sb–S встановлено, що опромінення в межах доз $0,7 \cdot 10^5$ Гр – $0,9$ МГр викликає довгохвильовий зсув краю фундаментального поглинання та зміни нахилу експоненціальної ділянки краю, що свідчить про наведення додаткового структурного розупорядкування. Величина і характер РІЗ істотно залежать від поглинутої дози, складу сплавів і ефективніше проявляються в стеклах, збагачених Ge, і зменшуються при зростанні вмісту Sb у сплавах. Композиційну поведінку радіаційно-індукованих змін оптико-рефрактометричних параметрів досліджуваних стекел можна пояснити, виходячи з моделі “перемикання” гомо-, гетерохімічних зв'язків матриці ХСН.

1. А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1984).
2. Д.И. Блецкан, И.М. Митровций, И.И. Росола, И.Д. Туряница, В.И. Феделеш, УФЖ, **33**, 437 (1988).
3. Д.И. Блецкан, *Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе* (ВАТ Видавництво “Закарпаття”, Ужгород, 2004).
4. I.I. Shpak, I.P. Studenyak, and M. Kranjcec, *J. Optoelectronics and Advanced Materials* **5**, 1135 (2003).
5. G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, *Phys. Rev Lett.* **47**, 1480 (1981).
6. И.А. Ванштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, *Физика и химия стекла* **25**, 70 (1999).
7. M.A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000).
8. Ш.Ш. Сарсембинов, Е.Е. Абдулфарафов, Изд. АН КазССР. Сер. физ.-мат. наук № 6, 60 (1980).
9. Н.Д. Савченко, Н.И. Довгошей, Л.Г. Кеслер, *Оптоэлектроника и поупроводниковая техника* **9**, 64 (1992).
10. О.И. Shpotyuk, *Radiat. Phys. Chem.* **46**, 1279 (1995).
11. D. Arsova, E. Skordeva, and E. Vateva, *Solid State Commun.* **90**, 299 (1994).
12. О.И. Шпотюк, Н.М. Вакив, А.П. Ковальский и др., *Физика и химия стекла* **25**, 374 (2000).
13. О.И. Шпотюк, *ЖПС* **59**, 550 (1993).
14. Т. Кавецкий, *Журнал фізичних досліджень* **4**, 350 (2000).
15. I. Shpak, I. Sokoljuk, Z. Hadmashy, P. Shtets, and D. Semak, *Ukr. J. Phys. Optics* No. 2, 199 (2001).
16. I. Shpak, I. Studenyak, M. Kranjcec, *J. Optoelektron. Adv. Mater.* No. 5, 1135 (2003).
17. О.И. Shpotyuk, in *Semiconducting Chalcogenide Glass: Glass Formation Structure and Simulated Transformations in Chalcogenide Glasses*, edited by R. Fairman and B. Ushkov (Elsevier Academic Press, New York, 2004).
18. В.Т. Маслюк, Е. Скордева, П.П. Пуга, Д. Арсова, В. Памукчиева, *ФТТ* **46**, 1393 (2004).
19. А.Н. Борец, В.В. Химинец, И.Д. Туряница, А.А. Кикинши, Д.Г. Семак, *Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства, применение)* (Вища школа, Львов, 1987).

20. С.С. Бацанов, *Структурная рефрактометрия* (Высшая школа, Москва, 1976).

Одержано 14.12.07

ЭЛЕКТРОННО-ИНДУЦИРУЕМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ
ОПТИКО-РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ СТЕКЛОВИДНЫХ
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Sb_2S_3 - GeS_2

М.М. Поп, М.О. Малец, І.І. Шпак, Д.Г. Семак

Резюме

Исследовано влияние электронного облучения на изменение оптико-рефрактометрических (ОР) параметров халькогенидных стекловидных сплавов системы Ge-Sb-S по разрезу Sb_2S_3 - GeS_2 . Проведен анализ композиционных зависимостей электронно-индуцируемых эффектов в исследуемой системе. Полученные результаты интерпретированы в рамках модели “переключения” гомо- и гетерохимических связей матрицы ХСН.

ELECTRON-INDUCED CHANGES
OF OPTICO-REFRACTOMETRIC PARAMETERS
OF GLASSY ALLOYS OF THE Sb_2S_3 - GeS_2 SYSTEM

M.M. Pop, M.O. Malets, I.I. Shpak, D.G. Semak

Uzhgorod National University,
Research Institute of Solid State Physics and Chemistry
(46, Pidhirna Str., Uzhgorod 88000, Ukraine;
e-mail: shpak@univ.uzhgorod.ua)

Summary

The effect of electron irradiation on the change of optico-refractive parameters of chalcogenide glassy alloys of the Ge-Sb-S system in the Sb_2S_3 - GeS_2 section is studied. The composition dependences of the electron-induced effects in the investigated system are analyzed. The obtained results are interpreted in the framework of the model of “switching” of homogeneous and heterogeneous chemical bonds of the matrix of chalcogenide glassy semiconductors.