

УДК 539.216.2
PACS number(s): 71.55Jv

ДИНАМІКА РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНИХ ЕФЕКТІВ У СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ КВАЗІБІНАРНОГО РОЗРІЗУ $As_2S_3-Sb_2S_3$

Я. Шпотюк^{1,2}, В. Балицька^{2,3}

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

²Науково-виробниче підприємство “Карат”
вул. Стрийська 202, 79031 Львів, Україна

³Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
вул. Клепарівська 35, 79023 Львів, Україна
e-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua

Використовуючи техніку оптичної спектрофотометрії в області краю фундаментального оптичного поглинання, досліджено радіаційно-індуковані динамічні ефекти в халькогенідних стеклах квазібінарної системи $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ ($0 < x < 0,3$). З’ясовано, що динамічна компонента після-радіаційного затухання поступово зростає по мірі збільшення вмісту Sb, а кінетика простежуваних змін носить неекспоненційний характер, тяжіючи до мономолекулярної. Спостережувані ефекти пояснено композиційною залежністю молярного об’єму в досліджуваній системі.

Ключові слова: халькогенідні стекла, оптичне поглинання, радіаційно-індуковані ефекти, кінетика релаксації.

Дослідження радіаційно-індукованих ефектів в халькогенідних склоподібних напівпровідниках (ХСН) актуальні з огляду на перспективи їх практичного використання в системах запису-обробки-передачі інформації, ІЧ приладобудуванні та фотоніці [1, 2].

Перші дослідження впливу радіації на фізичні властивості ХСН проведено ще в середині 60-х років І.О. Доморяд. Зокрема, було визначено, що високоенергетичне гамма-опромінення ХСН спричинює низькоенергетичний зсув їх краю фундаментального оптичного поглинання [3, 4]. Цей ефект радіаційно-індукованого потемніння виявився нестабільним [5, 6], його величина монотонно знижувалася з часом до певного залишкового значення, проявляючи так звану динамічну компоненту, на відміну від статичної, значення якої не змінювалося після опромінення протягом кількох років. Було з’ясовано, що в Ge-містких ХСН післярадіаційна релаксація достатньо тривала і становить 2–3 місяці, проте систематичне дослідження такого типу процесів в ХСН інших складів, зокрема в склоподібних сульфоселенідах миш’яку, не було проведено.

У статті наведено результати вивчення часової деградації радіаційно-індукованого оптичного потемніння в ХСН псевдобінарної системи $As_2S_3-Sb_2S_3$. Досліджувані зразки

$(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ чотирьох базових складів ($x=0, 0,1, 0,2, 0,3$) було отримано методом гартування розплаву вихідних елементів в евакуйованих кварцових ампулах після витримки за температури 1 170–1 200 К у вібраційній печі. Отримані таким чином зливки додатково відпалювали за температури на 20–30 К нижчої від температури склування для зняття внутрішніх напружень, що виникали при синтезі. Після цього їх розрізали на плоскопаралельні пластини товщиною порядку 1,0 мм, шліфували і полірували до високого класу чистоти. Радіаційну обробку підготовлених зразків проводили високоенергетичними (1,25 МеВ) гамма-квантами джерела ^{60}Co . Поглинута доза радіації становила 1,66 МГр, а максимальна температура в каналі джерела не перевищувала 323 К. Спектральні характеристики оптичного пропускання τ досліджуваних ХСН в області довжин хвиль від 200 до 900 нм вимірювали на двопробному спектофотометрі “Specord M-40” у визначені моменти часу після радіаційної обробки (від 1 до 40 діб). Максимальна похибка вимірювання не перевищувала 0,5%, а точність градування шкали довжин хвиль становила 1 нм у всьому діапазоні області краю фундаментального оптичного поглинання.

Типову спектральну залежність радіаційно-індукованого оптичного потемніння $\Delta\tau$ ($\Delta\tau = \tau_n - \tau_i$, де τ_n – величина оптичного пропускання неопроміненого зразка, τ_i – величина оптичного пропускання ХСН через 1, 3, 5 і 40 днів після опромінення, відповідно) для склоподібного As_2S_3 показано на рис. 1.

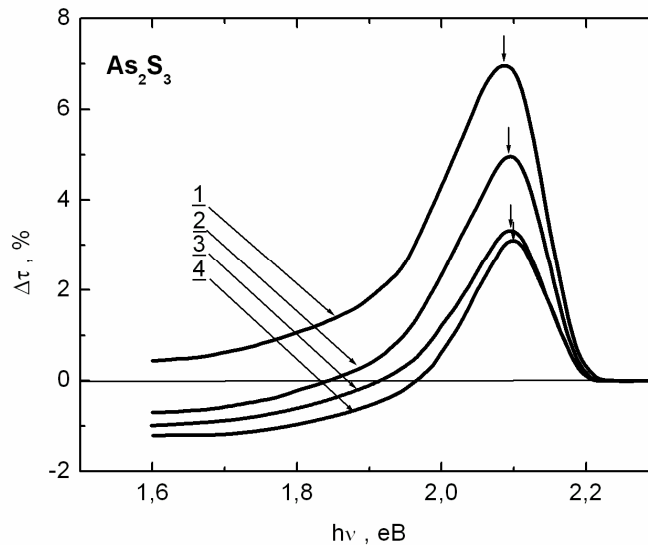


Рис.1. Спектральні залежності радіаційно-індукованого оптичного потемніння в зразках склоподібного As_2S_3 , виміряні в різні моменти часу після опромінення: 1 – 1 день; 2 – 3 дні; 3 – 5 днів; 4 – 40 днів після опромінення

Як видно, спектральна залежність зміни величини оптичного пропускання $\Delta\tau$ носить немонотонний характер з яскраво вираженим максимумом $\Delta\tau_{max}$ при енергіях фотонів близько 2,0 еВ. По мірі збільшення проміжку часу після опромінення

низькоенергетичне крило цієї залежності зміщується в область більш від'ємних значень і набуває симетричної форми (див. рис. 1).

Подібні спектральні залежності зміни оптичного пропускання отримано і для решти досліджуваних зразків ХСН при $x=0,1, 0,2$ та $0,3$, з тією різницею, що по мірі збільшення вмісту Sb загальна величина ефекту зменшувалася, зсув спектральних залежностей в область від'ємних значень $\Delta\tau$ збільшувався, а енергії фотонів, при яких досягалося максимальне значення $\Delta\tau_{\max}$, зміщувалися в довгохвильову область. Отож, характер динамічних післярадіаційних ефектів значною мірою визначається хімічним складом ХСН (додатне значення $\Delta\tau$ спостерігалось лише в склоподібному As_2S_3 , а по мірі збільшення вмісту Sb_2S_3 воно змінювалося на від'ємне).

На рис. 2 наведено композиційні залежності загальної та статичної компонентів радіаційно індукованого оптичного потемніння в досліджуваних ХСН на довжині хвилі максимальних змін. Як видно, ефект післярадіаційного затухання потемніння зростає по мірі збільшення вмісту Sb_2S_3 , а в стеклах з $x=0,3$ спостерігається цілковите зникнення ефекту радіаційно-індукованого потемніння.

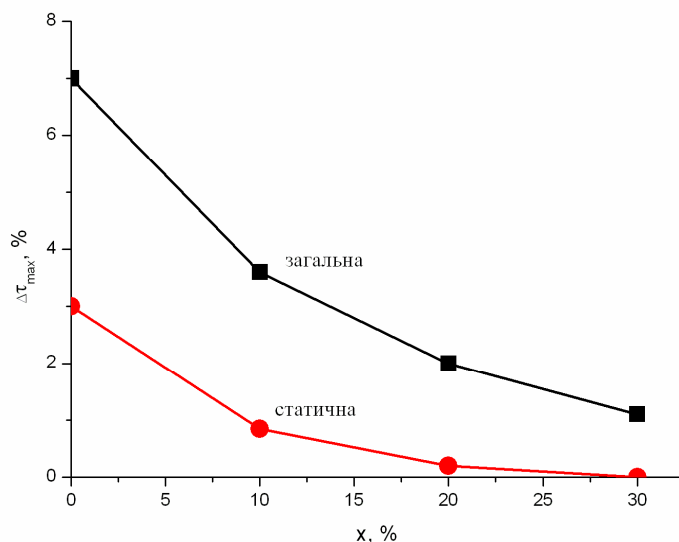


Рис. 2. Композиційні залежності загальної та статичної компонентів радіаційно-індукованого оптичного потемніння в ХСН системи $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ на довжині хвилі максимальних змін

Таку поведінку затухання радіаційно-індукованого оптичного потемніння в ХСН досліджуваної псевдобінарної системи визначають, головню, характером композиційної залежності вільного об'єму, яку показано на рис. 3. По мірі збільшення вмісту Sb_2S_3 , величина вільного об'єму, розрахована на основі порівняння густини кристала і відповідного скла, суттєво зменшується. При цьому матриця скла стає щільнішою, що сприяє активації зворотніх процесів структурної релаксації, тобто затуханню спостережуваних радіаційно-стимульованих змін.

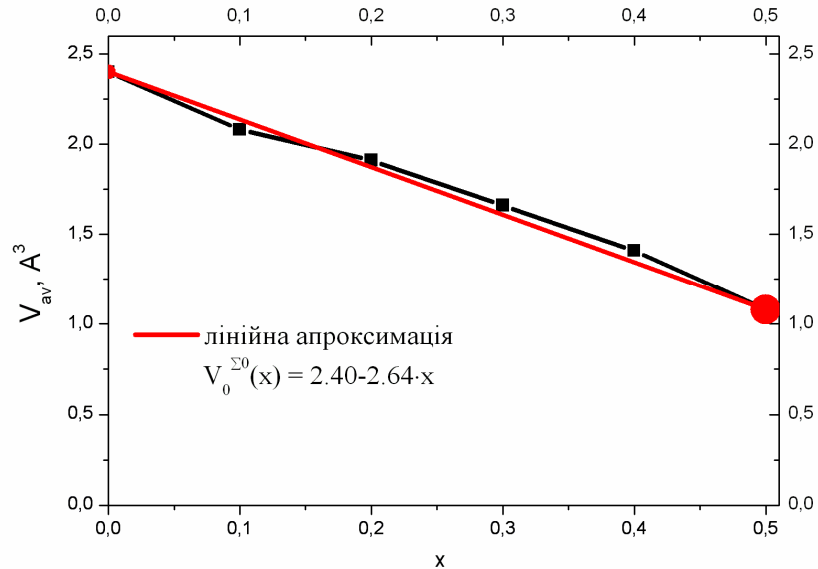


Рис. 3. Композиційна залежність вільного об'єму в перерахунку на один атом в ХСН $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ (заштрихованими колами виділено значення, отримані на основі порівняння відповідних кристалів і стекел, інші значення отримано на основі розрахованих парціальних вкладів As_2S_3 та Sb_2S_3)

З метою визначення адекватної математичної моделі кінетики деградації радіаційно-індукованого оптичного потемніння в ХСН системи $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ було розраховано кількісні значення параметрів відповідних релаксаційних функцій (РФ), наведених в табл. 1 [7, 8], керуючись з умовою мінімізації середнього квадратичного відхилення спостережуваних експериментальних значень параметра $\Delta\tau_{max}$ від відповідних значень вибраних РФ при найменшій кількості змінних. Як РФ було вибрано 5 видів математичних функцій, які описують реальні фізичні процеси. До цих РФ, зокрема, зачисляють мономолекулярна РФ 1 [9, 10], бімолекулярна РФ 2 [10], частково узагальнена РФ 3 [11], неекспоненціальна РФ 4 [12] та узагальнена РФ 5.

Унаслідок математичного моделювання визначено (рис. 4, табл. 2), що кінетику післярадіаційного деградаційного процесу найдоцільніше описувати неекспоненціальною РФ 4 у формі так званої стиснуто-експоненціальної залежності з характерними значеннями індексу неекспоненційності 1,8, 2,2, 3,0 та 3,5 для стекел $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ з $x=0, 0,1, 0,2$ та $0,3$, відповідно. Важливим також є і той факт, що спостережувана кінетика затухання виявляє чітко виражену тенденцію до мономолекулярної з характерними значеннями часової постійної 2,1, 1,9, 1,6 та 1,4 днів (відповідно до вищезазначених складів стекел) з подальшим її наближенням до частково узагальненої РФ 3.

Таблиця 1

Деградаційні рівняння та відповідні їм РФ для опису після радіаційних деградаційних процесів в ХСН (χ – величина контрольованого параметра, t – час)

Деградаційне рівняння	Вигляд РФ	Параметри РФ
$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi$	Мономолекулярна РФ 1 $\chi = \chi_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$	$\chi_0 = e^c, \tau = \frac{1}{\lambda}, c - const, \lambda \neq 0$
$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^2$	Бімолекулярна РФ 2 $\chi = \frac{\chi_0}{1 + \frac{t}{\tau}}$	$\chi_0 = e^c, \tau = \frac{1}{\lambda},$ $c - const, \lambda \neq 0$
$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^a$	Частково-узагальнена РФ 3 $\chi = \frac{\chi_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^\kappa}$	$\chi_0 = c^{\frac{1}{a-1}}, \tau = \frac{c}{\lambda(a-1)},$ $\kappa = \frac{1}{a-1}, c - const, a \neq 1, \lambda \neq 0$
$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi t^\beta$	Неекспоненціальна РФ 4 $\chi = \chi_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\kappa\right]$	$\tau = \left(\frac{1+\beta}{\lambda}\right)^{\frac{1}{1+\beta}}, \kappa = 1+\beta,$ $\chi_0 = e^c, c - const, \beta \neq -1, \lambda \neq 0$
$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^a t^\beta$	Узагальнена РФ 5 $\chi = \frac{\chi_0}{\left(1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^\kappa\right)^r}$	$r = \frac{1}{a-1}, \kappa = 1+\beta,$ $\tau = \left(\frac{c}{\lambda} \cdot \frac{1+\beta}{a-1}\right)^{\frac{1}{1+\beta}}, \chi_0 = c^{\frac{1}{1-a}},$ $c - const, a \neq 1, \beta \neq -1, \lambda \neq 0$

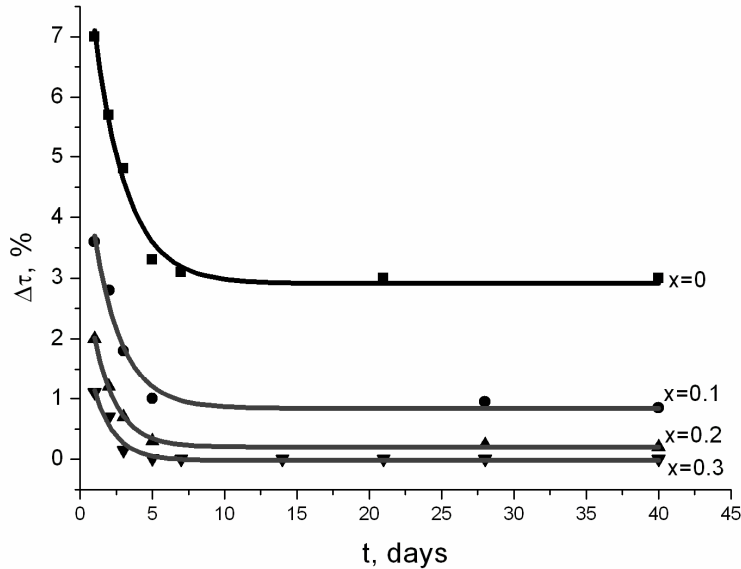


Рис. 4. Кінетика радіаційно-індукованого оптичного потемніння $\Delta\tau_{\max}$ в ХСН системи $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ (суцільними лініями показано моделюючі криві, що відповідають мономолекулярній релаксації)

Таблиця 2

Основні параметри післярадіаційної релаксації в ХСН системи $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$

Склад ХСН	Постійна часу в РФ 1	Індекс неекспоненційності в РФ 4
As_2S_3	2,1	1,8
$(As_2S_3)_{0,9}(Sb_2S_3)_{0,1}$	1,9	2,2
$(As_2S_3)_{0,8}(Sb_2S_3)_{0,2}$	1,6	3,0
$(As_2S_3)_{0,7}(Sb_2S_3)_{0,3}$	1,4	3,5

Отримані результати відрізняються від результатів дослідження Ge-містких ХСН, кінетику релаксації радіаційно-індукованого потемніння в яких описували бімолекулярною РФ 2 і пояснювали переключеннями специфічних радіаційних дефектів типу протилежно заряджених аномально координуваних атомів [7]. У випадку ХСН $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ можна припустити, що процес релаксації радіаційно-індукованого потемніння зумовлений структурною релаксацією матриці скла, яка відбувається внаслідок відновлення хімічних зв'язків, розірваних під дією радіації. Зрозуміло, що такі процеси носять активаційний характер, а тому і описуються мономолекулярною РФ 1. Крім

цього, такі деградаційні процеси в силу своєї пороговості (значення показника неекспоненційності понад 1) є більш короткотривалими.

Стаття підтримана Українським Науково-Технологічним Центром в рамках регулярного проекту № 3745. Автори висловлюють подяку співробітникам Центру оптоелектроніки Інституту прикладної фізики АН Молдови за підготовку зразків ХСН та корисні дискусії.

1. *Tanaka K.* Photoinduced processes in chalcogenide glasses / K. Tanaka // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* – 1996. – Vol. 24. – P. 567–571.
2. *Zhang X.* Application of chalcogenide glass bulks and fibres / X. Zhang, H. Ma, J. Lucas // *Journal of Opto-Electronics and Advice Materials.* – 2003. – Vol. 5. – P. 1327–1333.
3. *Текучева И.А.* Влияние гамма-облучения на изменение механических и оптических характеристик некоторых ХСП / И.А. Текучева, И.А. Доморяд // *Стеклообразные полупроводники: всесоюзная конф., 2–4 окт. 1985 г. : тезисы докл.* – Л., 1985. – С. 308–309.
4. *Доморяд И.А.* Гамма-индуцированное изменение механических и оптических свойств некоторых ХАП / И.А. Доморяд, И.А. Текучева // *Некристаллические полупроводники: междунар. конф., сент. 1989 г. : тезисы докл.* – Ужгород, 1989. – С. 138–140.
5. *Shpotyuk O.I.* Effect of gamma-irradiation on the optical properties of $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ glasses / O.I. Shpotyuk, A.P. Kovalskiy, E. Skordeva, E. Vateva, et al. // *Physica B. Condensed Matter.* – 1999. – Vol. 271. – P. 242–247.
6. *Skordeva E.* γ -induced changes in Ge-As-S glasses / E. Skordeva, D. Arsova, V. Pamukchieva, E. Vateva et al. // *J. of Opto-Electronics and Advanced Materials.* – 2000. – Vol. 2, N 3. – P. 259–266.
7. *Balitska V.* Dynamic radiation-induced effects in chalcogenide glasses / V. Balitska, J. Filipecki, O. Shpotyuk, J. Swiatek et al. // *J. of Non-Crystalline Solids.* – 2001. – Vol. 287. – P. 216–221.
8. *Balitska V. O.* On the analytical description of ageing kinetics in ceramics manganese-based NTC thermistors / V.O. Balitska, B. Butkievich, O.I. Shpotyuk, M.M. Vakiv // *Microelectronics Reliability.* – 2002. – Vol. 42. – P. 2003–2007.
9. *Mazurin O.V.* Relaxation phenomena in glass / O.V. Mazurin // *J. of Non-Crystalline Solids.* – 1977. – Vol. 25. – P. 130–169.
10. *Griscom D. L.* Radiation-induced defects in glasses: origin of power-law dependences of concentration on dose / D.L. Griscom, M.E. Gingerich, E.J. Friebele // *Physical Review Letters.* – 1993. – Vol. 71. – P. 1019–1022.
11. *Williams G.* Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function / G. Williams, D.C. Watts // *Faraday Soc. Trans.* – 1970. – Vol. 66. – P. 80–85.
12. *De Bast J.* Gilard P. Variation of the viscosity of glass and relaxation of stresses during stabilization./ J. De Bast , P. Gilard // *Physics and Chemistry of Glasses.* – 1963. – Vol. 4. – P. 117–128.

**DYNAMICS OF RADIATION-INDUCED EFFECTS
IN QUASIBINARY As_2S_3 - Sb_2S_3 VITREOUS SEMICONDUCTORS**

Ya. Shpotyuk^{1,2}, V. Balitska^{2,3}

¹*Ivan Franko National University of Lviv
Dragomanov Str., 50, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Scientific Research Company "Carat"
Stryjska Str., 202, 79031 Lviv, Ukraine*

³*Lviv State University of Vital Function Safety
Kleparivska Str., 35, 79023 Lviv, Ukraine
e-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua*

Radiation-induced dynamic effects were investigated in chalcogenide glasses of quasibinary $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ ($0 < x < 0.3$) system using optical spectrophotometry technique in the region of fundamental optical absorption edge. It was established the dynamic component of post-irradiation decaying gradually drops with Sb content, the kinetics of the observed changes being non-exponential tending towards monomolecular one. The observed changes were explained well by compositional dependence of free volume in the studied system.

Key words: chalcogenide glasses, optical absorption, radiation-induced effects, relaxation kinetics.

**ДИНАМИКА РАДІАЦІОННО-ІНДУЦІЙОВАНИХ ЕФФЕКТІВ В
СТЕКЛОБРАЗНИХ ПОЛУПРОВІДНИКАХ КВАЗІБІНАРНОГО РІЗРЕЗА
 As_2S_3 - Sb_2S_3**

Я. Шпотюк^{1,2}, В. Балицька^{2,3}

¹*Львівський національний університет імені Івана Франка
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна*

²*Научно-виробничий підприємство "Карат"
ул. Стрийська, 202, 79031 Львів, Україна*

³*Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
ул. Клепарівська, 35, 79023 Львів, Україна
e-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua*

Используя технику оптической спектрофотометрии в области края фундаментального оптического поглощения, изучены радиационно-индуцированные динамические эффекты в халькогенидных стеклах квазибинарной системы $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ ($0 < x < 0.3$). Установлено, что динамическая составляющая послерадиационного затухания постепенно увеличивается по мере роста содержания Sb, а кинетика наблюдаемых изменений носит неэкспоненциальный характер, приближаясь к мономолекулярному. Наблюдаемые эффекты объяснены композиционной зависимостью молярного объема в исследуемой системе.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, оптическое поглощение, радиационно-индуцируемые эффекты, кинетика релаксации.

Стаття надійшла до редколегії 05.08.2009

Прийнята до друку 07.06.2010