ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 1 (1996) с. 118–120

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 1 (1996) p. 118–120

МЕХАНІЗМ ЯВИЩА ЕЛЕКТРОННО–СТИМУЛЬОВАНОГО ДИХРОЇЗМУ В СКЛОПОДІБНОМУ As_2S_3

В. О. Балицька
Львівський науково–дослідний інститут матеріалів
Україна, 290031, Львів, вул. Стрийська, 202
(Отримано 9 квітня 1996)

З метою вивчення механізму явища електронно–стимульованого дихроїзму (ЕСД) в аморфному As_2S_3 детально досліджено (використовуючи метод Фур'є–спектроскопії) спектральні характеристики відбивання склоподібного кубика As_2S_3 від двох площин — опроміненої електронами і суміжної, перпендикулярної. Згідно з отриманими диференціальними спектрами наведеного відбивання від обох площин зразка після різних температур відпалювання показано, що під час електронного опромінення відбуваються процеси формування координаційних дефектів.

Ключові слова: склоподібний напівпровідник, поляризація, халькогенід, анізотропія, дихроїзм, електронне опромінення.

PACS number(s): 71.55 Jv

Склоподібний As_2S_3 має унікальну здатність змінювати свої фізико–хемічні властивості під впливом світлових квантів з енергією, більшою від енергії їх забороненої зони [1, 2], а також високоенергетичного гама- та електронного опромінення [3]. Найбільш вивчені фотоіндуковані зміни і їхня релаксація під час температурного відпалювання, що дало змогу запропонувати моделі фотостимульованого дефектоутворення (трансформація гомо- і гетерополярних хемічних зв'язків) [3, 4]. Індуковані зміни, які виникають під час опромінення склоподібного As_2S_3 гама–квантами і високоенергетичнимим електронами, мають багато спільного з фотоіндуктивними змінами, однак є і суттєві відмінності, які стосуються насамперед механізму індукованих векторних явищ (лінійний і круговий дихроїзм, двозаломлення, гіротропія) [5, 7].

Під час опромінення електронами з енергією $E = 2.8$ MeB, $\Phi > 10^6$ см$^{-2}$ склоподібного As_2S_3 спостерігається зсув краю фундаментального поглинання цього матеріалу в бік більших енергій (скалярний ефект електронно–індукованого опромінення) і ЕСД [8], тобто різні значення коефіцієнтів поглинання світла, площина поляризації якого була паралельною ($\alpha_\parallel$) і перпендикулярною ($\alpha_\perp$) до потоку електронів. Лінійний дихроїзм (значення якого досягало 0.30–0.35, шо практично на порядок більше, ніж у випадку відомого фотоіндукованого ефекту [5, 7]), оцінювали, як і у випадку фотоіндукованої анізотропії, параметром æ [8], причому

$$æ = \Delta\alpha d = (\alpha_\parallel - \alpha_\perp)d,$$

де d — товщина зразка.

Для з'ясування природи ЕСД були досліджені спектральні характеристики відбивання склоподібного As_2S_3 (зразок у формі кубика з довжиною ребра 8 мм) від площини, опроміненої електронами (нормальної), — $R_\parallel(\nu)$ і суміжної перпендикулярної площини (бокової) — $R_\perp(\nu)$ (геометрія реєстрації і режим опромінення аналогічні до наведених у [8] для спостереження ЕСД).

Спектральні характеристики відбивання записували на Фур'є–спектрометрі IFS–113V фірми "Broker" (робочий діапазон частот — 450–150 см$^{-1}$, роздільна здатність — 0.5 см $^{-1}$).

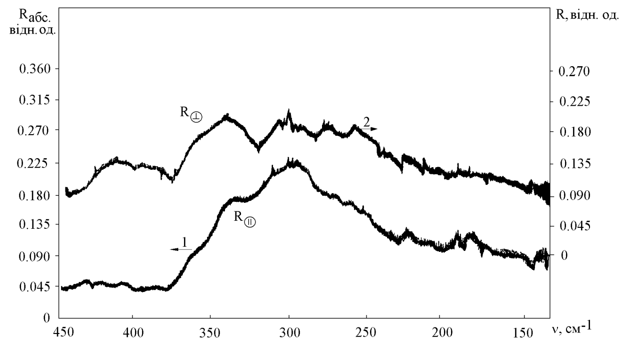

Рис. 1. Спектральні характеристики відбивання опроміненого потоком прискорених електронів кубика As_2S_3 для нормальної (1) і перпендикулярної до неї бокової грані (2).

Спільним для $R_\parallel(\nu)$ і $R_\perp(\nu)$ спектрів є наявність досить розмитих максимумів в області частот 360 і 300 см$^{-1}$, відмінність — у фоновому значенні, яке для $R_\perp(\nu)$ є майже вдвічі більшим, ніж для $R_\parallel(\nu)$ (рис. 1). У спектрі відбивання $R_\perp(\nu)$ простежується більш інтенсивно виражена (порівняно з $R_\parallel(\nu)$) смуга при 420 см$^{-1}$ і менш чітко виражена група смуг в області 335–285 см$^{-1}$. Ці відмінності зумовлені утворенням на боковій грані оксидного шару As_4O_6. У деяких працях [3, 9] показано, що необхідні дані про зміни атомної стуктури аморфних речовин з достатньою точністю можна отримати шляхом побудови кривих термонаведеного відбивання в області фундаментальних коливних смуг поглинання (400–150 см$^{-1}$). Для цього на ЕОМ віднімають попередньо підсилений спектр відбивання опроміненого зразка і спектр відпаленого зразка, таким чином отримуючи спектри термонаведеного відбивання — $\Delta R(\nu)$ (так звані диференціальні спектри відбивання) від обох названих вище граней (нормальної — $\Delta R_{\|}(\nu)$ і бокової — $\Delta R_{\perp}(\nu)$).

Термовідпалювання опроміненого зразка при $T_B = 333$ K (відпалювання виконували на повітрі протягом 30 хв) приводить до суттєвих змін лише у спектрі відбивання $\Delta R_{\perp}(\nu)$, у спектрі відбивання $\Delta R_{\|}(\nu)$ їх нема. На кривій залежності сиґналу термонаведеного відбивання $\Delta R_{\perp}(\nu)$ спостерігаються чіткі максимуми при 380, 324, 308, 301, 288, 246, 220, 208, 185, 160, 140 см$^{-1}$ (рис. 2). Збільшення температури відпалювання до 383 K приводить до появи сиґналу термонаведеного відбивання від нормальної грані — $\Delta R_{\|}(\nu)$ (рис. 3). Як видно з рис. 3, на кривій залежності $\Delta R_{\|}(\nu)$ з'являються максимуми при 420, 324, 308, 301, 288, 243, 186 см$^{-1}$ та мінімуми при 377, 230, 185, 140 см$^{-1}$. Це пояснюється [3] виникненням (максимуми) одних і руйнуванням (мінімуми) інших зв'язків. Наприклад, смуга при ν = 308–310 зумовлена появою пірамідальних зв'язків AsS_3, а смуга при ν = 230 см$^{-1}$ — руйнуванням гомополярних зв'язків As–As [3].

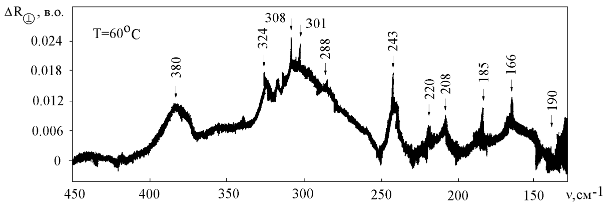

Рис. 2. Сиґнал термонаведеного (T=323 K) відбивання від бокової грані кубика As_2S_3.

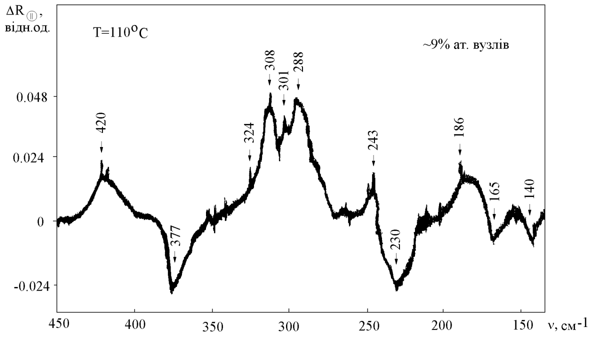

Рис. 3. Сиґнал термонаведеного (T=383 K) відбивання від нормальної грані кубика As_2S_3.

У сиґналі термонаведеного відбивання $\Delta R_{\perp}(\nu)$ після відпалювання при 383 K суттєвих змін не спостерігається. Лише слабо збільшується інтенсивність смуг 340, 230 і 140 см$^{-1}$.

Термовідпал при 423 K приводить до збільшення інтенсивності термонаведеного сиґналу $\Delta R_{\|}(\nu)$ (порівняно з інтенсивністю після відпалювання при температурі 383 K) у середньому на 20%, форма сиґналу практично не змінюється.

На кривій сиґналу термонаведеного відбивання $R_{\perp}(\nu)$ після відпалювання при температурі 423 K з'являються чіткі смуги при 420, 342 см$^{-1}$ і суттєво змінюються смуги при 382, 324, 308, 288, 243, 230, 220, 208, 188, 165, 140 см$^{-1}$ (рис. 4).

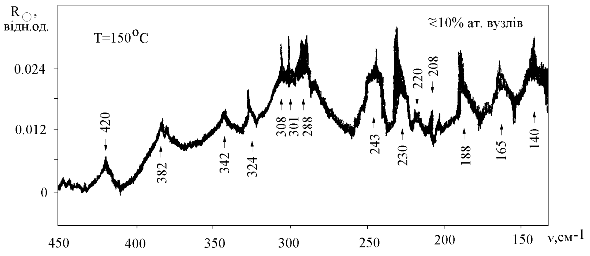

Рис. 4. Сиґнал термонаведеного (T = 423 K) відбивання від бокової грані кубика As_2S_3.

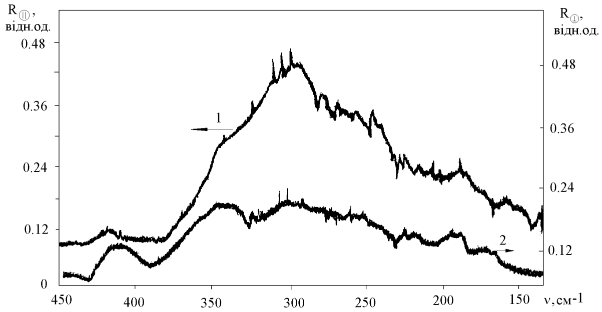

Рис. 5. Спектральні характеристики відбивання опроміненого потоком прискорених електронів кубика As_2S_3 для нормальної (1) і перпендикулярної до неї бокової грані (2) після завершення всіх термовідпалів.

На рис. 5 показані спектральні характеристики відбивання від нормальної $R_{\|}(\nu)$ і бокової до неї $R_{\perp}(\nu)$ граней після всіх термовідпалювань. Ці спектри порівняно з початковими (невідпаленими) мають більш смугасту структуру, особливо в області 420, 320–190 см$^{-1}$.

Згідно з [10–13], в ІЧ–спектрі аморфного As_2S_3 проявляються смуги розтягуючої моди піраміди AsS_3 (310 см$^{-1}$), комплексу As_4S_4 (379 і 340 см$^{-1}$), коливань молекулярних продуктів As–As (231, 210, 168 см$^{-1}$) і S–S (243 і 188 см$^{-1}$). В області 335–285 см$^{-1}$ для кристала As_2S_3 простежуються чотири активні моди коливань зв'язку As–S, а смугу при 420 см$^{-1}$ пов'язують з окислами миш'яку [13].

Отже, з аналізу спектрів відбивання можна зробити висновок, що під час електронного опромінення аморфного As_2S_3 в останньому виникає значна кількість нерівноважних дефектів, що зумовлене трансформацією молекулярних кластерів. Кінетика трансформації молекулярних кластерів під час відпалювання є різною для нормальної і бокової граней. Якщо після відпалювання при температурі 323 K збільшується інтенсивність наведеного відбивання при частотах, що відповідають коливним модам As_4S_4, As_2S_3, AsS_3 від бокової грані, то для нормальної грані такі зміни не фіксуються. Збільшення температури відпалювання до 383 K мало змінює форму сиґналу термонаведеного відбивання від бокової грані, водночас спостерігаються суттєві зміни в кривій сиґналу термонаведеного відбивання для нормальної грані, насамперед з'являється смуга при частоті 420 см$^{-1}$, яка відповідає окислам миш'яку і якої нема в опроміненому, але невідпаленому зразку. Смуга при 420 см$^{-1}$ для бокової грані виникає відразу після опромінення (на цій грані з'являється окисний шар, процес окислення на нормальній грані блокують падаючі електрони, інших процесів псування поверхні не простежувалося). Другою особливістю термонаведеного відбивання $\Delta R_{\|}(\nu)$ після температури відпалювання 383 K є те, що різко зменшується інтенсивність смуг при 377, 230, 165 і 140 см$^{-1}$. Це можна пов'язати з частковим розпадом комплексів As_4S_4, As–As, S–S і утворенням під час термовідпалювання більш однорідної сітки з гетерополярними зв'язками As–S.

На підставі цього можна припустити, що опромінення високоенергетичними електронами спричинює виникнення дефектів за рахунок перемикання зв'язків і утворення недокоординованих дефектів під час зміщення атомів. За явище ЕСД відповідають, очевидно, зв'язки з порушеною координацією, які під час опромінення орієнтуються в напрямку потоку електронів (унаслідок великого дипольного моменту). Утворення заряджених дефектів під час електронного опромінення можна описати схемами: у випадку розриву гомополярних зв'язків

$$2S_2^0 \to S_3^+ + S_1^-,$$

$$2As_3^0 \to As_4^+ + As_2^-$$

у випадку розриву гетерополярних зв'язків

$$As_3^0 + S_2^0 \to As_2^- + S_3^+$$

(для позначення дефектів використано символ хемічного елемента аномально координованого атома з верхнім і нижнім індексами, які вказують на зарядовий стан і кількість найближчих сусідів відповідно). Можливі два механізми утворення таких дефектів під час опромінення електронами: зміщення атомів після деструкції зв'язку та деструкція зв'язків, напрямлених до потоку електронів.

Природу аналогічних фотостимульованих явищ пов'язують [5–7] з орієнтацією власних, так званих нативних дефектів.

[1] *Несеребрянные фотографические процессы* (Под. ред. А. Л. Картужанского, Химия, Ленинград, 1984).

[2] Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процесы в некристаллических веществах* (Мир, Москва, 1974).

[3] О. И. Шпотюк, К. К. Шварц, В. Н. Корнелюк, Ю. Н. Шунини, Ф. Н. Пирогов, Препринт Латв. АН, № ЛАФИ–163, Саласпилс, 1991.

[4] S. R. Elliott, J. Non–Cryst. Sol. **81**, 71 (1986).

[5] В. М. Любин, В. К. Тихомиров, Письма в ЖТФ **51**, 10 (1990).

[6] В. М. Любин, В. К. Тихомиров, Письма в ЖТФ **52**, 2 (1990).

[7] В. М. Любин, В. К. Тихомиров, Физ. тверд. тела **36**, 6 (1990).

[8] О. И. Шпотюк, Укр. фiз. журн. **38**, 10 (1993).

[9] А. О. Матковский, Д. Ю. Сугак, С. Б. Убизский, О. И. Шпотюк и др., *Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники* (Світ, Львів, 1994).

[10] S. A. Solin, G. N. Papatheodorou, Phys. Rev. **159**, 4 (1977).

[11] U. Strom, T. P. Martin, Solid State Commun. **29**, 7 (1979).

[12] T. Mori, K. Matsuishi, T. Arai, J. Non–Cryst. Sol. **65**, (1984).

[13] D. W. Scott, J. P. Mc Cullough, F. H. Kruse, J. Molec. Spectrscopy **13**, 3 (1964).

THE MECHANISM OF ELECTRON–INDUCED DICHROISM IN GLASSY As_2S_3

V. O. Balitska

Lviv Scientific Research Institute of Materials

202 Stryiska Str., Lviv UA–290031, Ukraine

The effect of electron–induced dichroism was observed in amorphous chalcogenide glasses based on As_2S_3 obtained by the traditional method of direct synthesis. For the investigation we used a cube of glass with the edge nearing 8 mm irradiated by accelerated electrons ($E = 2.8$ MeV). A microstructural mechanism of the electron–induced dichroism in the glassy As_2S_3 was studied using the differential IR Fourier–spectroscopy techique. Plates of the cubic sample with normal parallel unit ($\|$) and perpendicular to the accelerated electron beams ($\perp$) were chosen as the investigated ones in our experiment.

It was shown in accordance with the differential spectra (obtained at the termoannealing of temperature differences of both the components of reflectivity ($\Delta R_{\|}(\nu)$ and $\Delta R_{\perp}(\nu)$) that coordination defects were being formed at the electron irradiation. A classification of the investigated coordinating defects in the amorphous chalcogenide glasses created by the accelerated electron is presented.