

ВПЛИВ ГАМА–ОПРОМІНЕННЯ НА ІЧ СПЕКТРИ ОПТИЧНОГО ПРОПУСКАННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ СИСТЕМИ Ge–Sb–S

Т. Кавецький

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

(Отримано 29 лютого 2000 р.; в остаточному вигляді — 17 травня 2000 р.)

Досліджено вплив гама—опромінення дозою $3 \cdot 10^6$ Гр на спектри оптичного пропускання в інфрачервоній області від 4000 см^{-1} до 1000 см^{-1} халькогенідних склоподібних напівпровідників потрійної системи Ge–Sb–S розрізів $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ і $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Ge}_2\text{S}_3$. Проаналізовано особливості коливних смуг поглинання до і після радіації залежно від хемічного складу стекл.

Ключові слова: гама—опромінення, ІЧ спектроскопія, радіація, смуга поглинання, халькогенідні склоподібні напівпровідники.

PACS number(s): 81.05.Gc

I. ВСТУП

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН), завдяки своїм унікальним фізико–хімічним властивостям, відносяться до важливого класу матеріалів, перспективних для оптичного приладобудування, що володіють високою прозорістю в ближній та середній ділянці ІЧ спектра [1–5]. Одним із головних чинників при виборі халькогенідних стекл для практичного застосування є їхня висока механічна та радіаційна стійкість. Проте характер впливу різного типу опромінення на фізико–хімічні властивості ХСН вивчений недостатньо.

Попередні дослідження в цьому напрямі стосувалися виключно двокомпонентних систем ХСН [6–9]. Вплив проникаючої радіації на структурно складніші потрійні системи ХСН, які характеризуються наявністю як двовимірного (2D), так і тривимірного (3D) типу, докладно не вивчали. Значний інтерес викликає також вивчення характеру змін оптичних властивостей в ІЧ–області поблизу точки так званого топологічного 2D–3D фазового переходу [10] для потрійних систем ХСН, що піддані радіаційному впливу. У нашій праці наведені результати дослідження впливу гама–опромінення на спектри оптичного пропускання ХСН “стехіометричного” $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ і “нестехіометричного” $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Ge}_2\text{S}_3$ розрізів (при збереженні та порушенні стехіометрії основних складників, відповідно) потрійної системи Ge–Sb–S в ІЧ області.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Монолітні зразки ХСН потрійної системи Ge–Sb–S синтезували за стандартною технологією, описаною в працях [11, 12]. Одержані циліндричні зливки розрізали на пластини товщиною 1 мм, шліфували й полірували до високого класу чистоти. Аморфність зразків контролювали за характерним раковистим зломом, відсутністю неоднорідностей при перегляді під

інфрачервоним мікроскопом та даними рентгенофазового аналізу.

Для досліджень відбирали зразки ХСН “стехіометричних” $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y(\text{GeS}_2)_{1-y}$ та “нестехіометричних” $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{1-x}$ складів з різними значеннями середнього координаційного числа Z : 2.50 ($y = 0.5$); 2.53 ($y = 0.4$); 2.55 ($y = 0.3$); 2.59 ($y = 0.2$); 2.63 ($y = 0.1$) та 2.55 ($x = 0.625$); 2.60 ($x = 0.5$); 2.65 ($x = 0.375$); 2.67 ($x = 0.325$); 2.75 ($x = 0.125$) відповідно. Параметри x та y відповідають молярному вмістові сульфїду сурми Sb_2S_3 . Значення Z розраховували як середню кількість ковалентних хемічних зв'язків на один атом формульної одиниці скла.

Слід відзначити, що при наростанні Z (тобто в міру росту концентрації атомів Ge) в цій системі ХСН відбувається перехід до більш розгалуженої структурної сітки [13]. Для стекл “нестехіометричного” розрізу, крім цього, за твердженням ряду авторів, можлива суттєва зміна топології при переході Z через значення 2.67 (топологічний фазовий перехід від квазідвовимірної (2D) до квазітривимірної (3D) структурної сітки) [10, 14–17]. Тобто композиції ХСН, для яких $Z < 2.67$, мають 2D структуру, а ті, для яких $Z > 2.67$, — 3D структуру.

Опромінення зразків дозою $3 \cdot 10^6$ Гр проводили в звичайних умовах гама–квантами з середньою енергією 1.25 MeV, джерелом яких служив радіонуклід Co^{60} . Поглинуту дозу розраховували, виходячи з експозиційної дози та часу опромінення в певній точці каналу джерела. Величину поглинутої дози вибирали згідно з відомими результатами дозових залежностей радіаційно–індукованих ефектів у склоподібному As_2S_3 [18].

Спектри оптичного пропускання вимірювали при кімнатній температурі в діапазоні хвильових чисел $4000\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ за допомогою двопроменевого спектрофотометра “Specord 75 IR” (Німеччина). Інтенсивність I (відн. од.) основних смуг поглинання домішкових комплексів розраховували відповідно до закону Бугера–Ламберта–Бера за співвідношенням

$$I = \lg(T_1/T_2), \quad (1)$$

де T_1 — фонове пропускання зразка, T_2 — пропускання зразка в максимумі вибраної смуги поглинання, згідно з [19].

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як і очікувалося, для обох розрізів досліджуваної системи характерним є наявність, за деякими незначними винятками, аналогічних за природою смуг поглинання. На рисунку 1 зображено типові ІЧ спектри оптичного пропускання до (крива 1) і після (крива 2) гама-опромінення для ХСН $Sb_2S_3-GeS_2$ розрізу системи $Ge-Sb-S$ на прикладі зразка з максимальним умістом Ge (максимальним значенням Z).

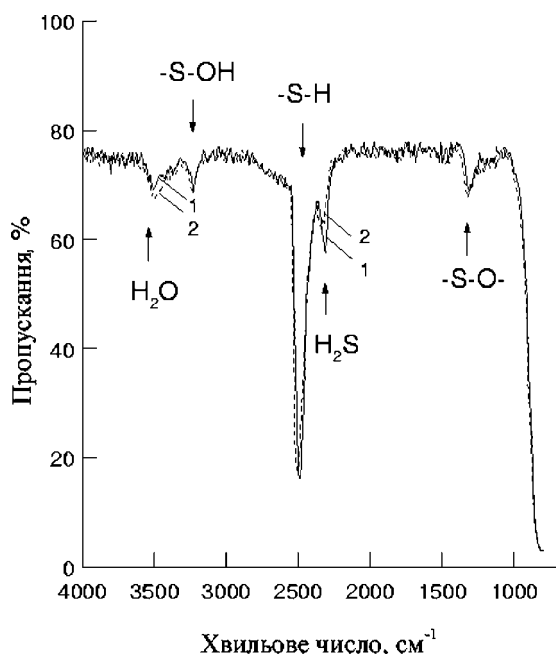


Рис. 1. ІЧ спектри оптичного пропускання до (крива 1) і після (крива 2) гама-опромінення для ХСН “стехіометричного” розрізу $Sb_2S_3-GeS_2$ при значенні середнього координаційного числа $Z = 2.63$.

Як видно з рисунка 1 (крива 1), в ІЧ спектрі спостерігаються інтенсивні смуги поглинання в області 2470 см^{-1} і досить слабкі смуги поглинання в області $3465, 3225, 2320$ і 1290 см^{-1} . Слід зауважити, що в ІЧ спектрах усіх складів, за винятком стекел з максимальним умістом Ge , тобто при $Z = 2.63$ і $Z = 2.75$ відповідно, спостерігаються смуги поглинання в діапазоні $1560-1585\text{ см}^{-1}$. Крім того, для “нестехіометричних” композицій характерною є наявність у них додаткової смуги поглинання в області 2050 см^{-1} , яка проявляється в складах з високими значеннями Z .

Ідентифікацію смуг поглинання проводили з урахуванням результатів попередніх досліджень [1-3, 9,

19, 20]. Так, смуга 3465 см^{-1} зумовлена наявністю в складі стекел молекулярно-адсорбованої води H_2O . Їй відповідають і смуги поглинання в області $1560-1585\text{ см}^{-1}$. Смуга 3225 см^{-1} зумовлена, найімовірніше, валентними коливаннями гідроксильних груп $-OH$, зв'язаних з атомами структурного каркаса ХСН, зокрема з сіркою. Смуга поглинання в області 2470 см^{-1} відповідає коливанням халькогеноводневих комплексів $-S-H$, смуга 2320 см^{-1} — коливанням молекулярного сірководню H_2S , а смуга 2050 см^{-1} — розтягуючим модам карбонатних груп $\equiv C-O-S-$. В області 1290 см^{-1} проявляються смуги поглинання, які відповідають за коливання кисневомістких комплексів $-S-O-$.

Концентраційні особливості спектрів ІЧ пропускання неопроміненних зразків ХСН були проаналізовані раніше [21].

Після гама-опромінення структура спектра ІЧ пропускання дещо змінюється (див. рис. 1, крива 2). Результати дослідження впливу проникаючої радіації на спектри оптичного пропускання ХСН системи $Ge-Sb-S$ в ІЧ області зображені в таблиці 1.

Майже всі коливні смуги кисневомістких комплексів підсилюються для 2D-складів досліджуваних ХСН. Виняток складають тільки смуги поглинання, що відповідають за коливання гідроксильних груп, інтенсивність яких не змінюються, і смуги $1560-1585\text{ см}^{-1}$, зумовлені наявністю молекулярно-адсорбованої води H_2O , інтенсивність яких зменшується або ж залишається постійною (див. табл. 1). Ці дані добре узгоджуються з результатами попередніх досліджень впливу проникаючої радіації на спектри ІЧ пропускання склоподібних халькогенідів миш'яку, де також спостерігалось збільшення інтенсивності смуг поглинання, які відповідали за коливання кисневомістких комплексів [9,22]. Таким чином, одержанні результати свідчать про додаткове входження, унаслідок гама-опромінення, атомів кисню в склоподібну матрицю ХСН.

Що стосується смуг поглинання, які зумовлені коливаннями безкисневих комплексів, то їх інтенсивність після дії гама-радіації змінюється по-різному в досліджуваних ХСН. Так, інтенсивність смуг поглинання, що відповідають коливанням халькогеноводневих комплексів $-S-H$, залишається постійною для стекел при малих значеннях $Z (Z \leq 2.55)$, а при переході до стекел з більшими значеннями $Z (Z > 2.55)$, тобто до стекел з більш розгалуженою структурною сіткою, вона зменшується (див. таблицю 1).

Найбільш суттєво вплив гама-опромінення на структуру спектрів ІЧ пропускання проявляється на зміні інтенсивності смуги 2320 см^{-1} , яка відповідає за коливання молекулярного сірководню H_2S (див. рис. 1 (крива 2), таблицю 1). Так, для розрізу $Sb_2S_3-GeS_2$ інтенсивність цієї смуги поглинання збільшується в стеклах на основі $SbS_{3/2}$ структурних одиниць (при малих Z) і зменшується в стеклах на основі $GeS_{4/2}$ структурних одиниць (при великих Z), причому в складі з максимальним умістом $Ge (Z = 2.63)$ зміна інтенсивностей смуг поглинання $\Delta I = I - I_0$

(відн.од.) (до I_0) і після $[I]$ гама-опромінення) є максимальною. Відповідно для розрізу $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ge}_2\text{S}_3$ інтенсивність I вказаної вище смуги поглинання збільшується у всьому діапазоні зміни Z , причому ΔI є максимальною в точці топологічного 2D-3D фазового переходу ($Z = 2.67$), крім зразка з максимальним умістом Ge ($Z = 2.75$), для якого інтенсивність I зменшується.

Одержані результати можна пояснити таким чином. Із попередніх досліджень механічних властивостей ХСН відомо, що під дією радіації їхня структура ущільнюється [23-27]. При аналізі спектрів оптичного ІЧ пропускання неопромінених зразків ХСН

відзначалося, що домішки халькогеноводневих комплексів -S-H формуються в середині мікропустот або пор, які неминуче утворюються в процесі різкого загартування розплаву [21]. Звідси можна вважати, що зменшення інтенсивності смуг поглинання цих домішкових комплексів після гама-опромінення зумовлене насамперед витісненням їх з об'єму мікропустот за рахунок ущільнення структурної сітки ХСН. Очевидно, що зменшення таким чином інтенсивності смуги поглинання, в основному, буде проявлятися в стеклах з вільнішим об'ємом (або меншою компактністю), тобто в стеклах на основі тетраедричних $\text{GeS}_{4/2}$ структурних одиниць [28].

Z	Смуга cm^{-1}						
	H_2O {3465- 3500}	-S-OH {3200- 3240}	-S-H {2465- 2490}	H_2S {2320- 2330}	H_2O {1560- 1585}	-S-O- {1270- 1315}	$\equiv\text{C-O-S-}$ {2050}
	$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y(\text{GeS}_2)_{1-y}$						
2.50	(0.22) [0.23] 0.01	—	(0.30) [0.30] 0	(0.10) [0.11] 0.01	(0.10) [0.10] 0	(0.05) [0.06] 0.01	—
2.53	(0.15) [0.16] 0.01	—	(0.39) [0.39] 0	(0.12) [0.13] 0.01	(0.05) [0.05] 0	(0.05) [0.06] 0.01	—
2.55	(0.09) [0.10] 0.01	(0.03) [0.03] 0	(0.45) [0.45] 0	(0.10) [0.11] 0.01	(0.02) [0.02] 0	(0.06) [0.07] 0.01	—
2.59	(0.06) [0.07] 0.01	(0.04) [0.04] 0	(0.60) [0.58] -0.02	(0.11) [0.10] -0.01	—	(0.06) [0.07] 0.01	—
2.63	(0.04) [0.05] 0.01	(0.05) [0.05] 0	(0.67) [0.64] -0.03	(0.12) [0.08] -0.04	—	(0.06) [0.07] 0.01	—
	$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{1-x}$						
2.55	(0.22) [0.23] 0.01	—	(0.28) [0.28] 0	(0.09) [0.11] 0.02	(0.11) [0.10] -0.01	(0.03) [0.04] 0.01	—
2.60	(0.10) [0.11] 0.01	(0.03) [0.03] 0	(0.40) [0.39] -0.01	(0.15) [0.17] 0.02	(0.05) [0.04] -0.01	(0.02) [0.03] 0.01	—
2.65	(0.08) [0.09] 0.01	(0.03) [0.03] 0	(0.40) [0.39] -0.01	(0.09) [0.11] 0.02	(0.02) [0.01] -0.01	(0.04) [0.05] 0.01	—
2.67	(0.07) [0.08] 0.01	(0.03) [0.03] 0	(0.38) [0.37] -0.01	(0.08) [0.12] 0.04	(0.02) [0.02] 0	(0.06) [0.06] 0	(0.01) [0.01] 0
2.75	(0.06) [0.06] 0	(0.03) [0.03] 0	(0.39) [0.38] -0.01	(0.09) [0.07] -0.02	—	(0.07) [0.07] 0	(0.04) [0.04] 0

Таблиця 1. Концентраційні залежності інтенсивностей (I_0) та $[I]$ (відн.од.) до і після гама-опромінення відповідно та їх зміни ΔI (відн.од.) для основних смуг домішкового поглинання в ХСН системи Ge-Sb-S.

Зменшення вмісту молекулярного сірководню в “стехіометричних” стеклах, збагачених тетраедрами GeS_4 , і в зразку “нестехіометричного” розрізу з максимальним Z можна розглядати аналогічно, як і зменшення вмісту халькогеноводневих комплексів $-\text{S}-\text{H}$ (див. таблицю 1). Суттєво, що інтенсивність смуги поглинання, яка відповідає за коливання молекулярних комплексів H_2S , зменшується тільки за відсутності вмісту H_2O ($1560-1585 \text{ см}^{-1}$). Що стосується збільшення вмісту H_2S , то в цьому випадку слід урахувати можливість взаємодії радіаційно-індукованих обірваних зв'язків атомів сірки та продуктів радіолізу молекулярно-адсорбованої води. Унаслідок цього утворюються молекулярні комплекси H_2S . Очевидно, що вміст молекулярного сірководню після гама-опромінення зразків ХСН повинен бути максимальним у стеклах з найбільш дефектною матрицею (у яких припускається, що концентрація обірваних зв'язків атомів халькогену є максимальною). У цьому випадку інтенсивність смуги поглинання, що відповідає коливанням молекулярного H_2S , збільшується максимально в “нестехіометричних” складах при $Z = 2.67$, тобто в точці топологічного 2D-3D фазового переходу. Слід відзначити, що для “нестехіометричного” розрізу в цій точці також спостерігається максимальний радіаційно-індукований зсув краю оптичного пропускання в області фундаментального поглинання (краю Урбаха) [29].

IV. ВИСНОВКИ

Таким чином, аналіз одержаних експериментальних даних свідчить про те, що вплив проникаючої радіації на спектри оптичного пропускання ХСН в ближній та середній ІЧ області системи $\text{Ge}-\text{Sb}-\text{S}$ залежить від хемічного складу стеклол. Гама-опромінення дозою $3 \cdot 10^6$ Гр викликає такі зміни в структурі їх спектрів ІЧ пропускання: 1) збільшення вмісту кисневовмістких комплексів в області 2D-складів ХСН; 2) збільшення вмісту молекулярного сірководню H_2S для всіх складів ХСН (причому вміст H_2S максимально збільшується в точці топологічного 2D-3D фазового переходу), крім стеклол, збагачених Ge , де інтенсивність такої смуги поглинання істотно зменшується; 3) зменшення інтенсивності смуг поглинання, що відповідають за коливання халькогеноводневих комплексів $-\text{S}-\text{H}$ в ХСН на основі тетраедричних $\text{GeS}_{4/2}$ структурних одиниць. Ці особливості необхідно враховувати при виборі халькогенідних стеклол з метою їх практичного застосування.

ПОДЯКА

Автор висловлює подяку професорові О. Й. Шпотюкові, професорові Р. В. Луціву за підтримку цієї роботи та болгарській колезі, докторові В. Памукчиевій за надані зразки ХСН.

-
- [1] J. A. Savage, J. Non-Cryst. Solids **47**, 101 (1982).
 [2] A. Feltz, W. Burckhardt, B. Voight, D. Linke, J. Non-Cryst. Solids **129**, 31 (1991).
 [3] A. V. Seddon, J. Non-Cryst. Solids **184**, 44 (1995).
 [4] А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1986).
 [5] С. В. Свечников, В. В. Химинец, Н. Н. Довгошей, *Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в оптоэлектронике* (Наукова думка, Київ, 1992).
 [6] O. Shpotyuk, A. Matkovsky, A. Kovalsky, M. Vakiv, Radiat. Eff. Def. Solids **133**, 1 (1995).
 [7] O. Shpotyuk, A. Matkovskii, Optoelectronics Review **2**, 100 (1994).
 [8] O. Shpotyuk, A. Matkovskii, J. Non-Cryst. Solids **176**, 45 (1994).
 [9] О. Й. Шпотюк, Укр. фіз. журн. **32**, 509 (1987).
 [10] K. Tanaka, Phys. Rev. B **39**, 1270 (1989).
 [11] E. Savova, V. Pamukchieva, Semicond. Sci. Technol. **12**, 185 (1997).
 [12] V. Pamukchieva, E. Savova, M. Baeva, Phys. Chem. Glasses **39**, 328 (1998).
 [13] Д. И. Блещкан, И. М. Митровций, И. И. Росола, И. Д. Турияница, В. И. Феделеш, Укр. фіз. журн. **33**, 437 (1988).
 [14] E. Vateva, E. Savova, J. Non-Cryst. Solids **192&193**, 145 (1995).
 [15] A. Srinivasan, K. N. Madhusoodan, E. S. R. Gopal, J. Philip, Phys. Rev. B **45**, 8112 (1992).
 [16] S. Mahadevan, A. Giridhar, J. Non-Cryst. Solids **143**, 52 (1992).
 [17] V. Pamukchieva, Z. Levi, E. Savova, Semicond. Sci. Technol. **13**, 1309 (1998).
 [18] O. Shpotyuk, Radiat. Phys. Chem. **46**, 1279 (1995).
 [19] J. Ice, Handbook of Spectroscopy **15**, 101 (1976).
 [20] Р. Г. Куряева, А. А. Годовиков, А. В. Елисеєв, *Исследования по экспериментальной минералогии* (Наука, Новосибирск, 1978).
 [21] T. S. Kavetsky, A. P. Kovalskiy, V. D. Pamukchieva, O. I. Shpotyuk, J. Infrared Phys. & Technol. **41**, 41 (2000).
 [22] A. F. Magel, K. L. Montasser, H. H. Amer, Materials Chem. & Phys. **56**, 184 (1998).
 [23] О. И. Шпотюк, Вестн. Львов. ун-та, сер. физ. **19**, 25 (1982).
 [24] И. А. Доморяд, Б. Т. Коломиец, Физ. тверд. тела **23**, 2465 (1981).
 [25] С. В. Стародубцев, И. А. Доморяд, у: *Стародубцев С. В. Полное собрание научных трудов, т. 6* (ФАН, Ташкент, 1971), с. 283.
 [26] И. А. Доморяд, Б. Т. Коломиец, Изв. Акад. наук СССР. Неорг. матер. **6**, 2196 (1970).
 [27] С. В. Стародубцев, И. А. Доморяд, у: *Стародубцев С. В. Полное собрание научных трудов, т. 4* (ФАН, Ташкент, 1971), с. 242.
 [28] I. Kotsalas, D. Papadimitriou, C. Raptis, M. Vlcek,

- M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* **226**, 85 (1998).
[29] O. I. Shpotyuk, T. S. Kavetsky, A. P. Kovalskiy,
R. Ya. Golovchak, in *Third International School-*

Conference Physical Problem in Material Science of Semiconductors, YPPMSS'99, 1999, Chernivtsi, Ukraine, Abstract Booklet (Chernivtsi, 1999), p. 167.

THE INFLUENCE OF GAMMA-IRRADIATION ON THE IR OPTICAL TRANSMISSION SPECTRA OF CHALCOGENIDE VITREOUS SEMICONDUCTORS OF Ge-Sb-S SYSTEM

T. Kavetsky
*The Ivan Franko National University of Lviv, Physics Department,
50 Dragomanov str., Lviv, UA-79005, Ukraine*

The influence of gamma-irradiation with the $3 \cdot 10^6$ Gy dose on the optical transmission spectra in the infrared region from 4000 cm^{-1} to 1000 cm^{-1} in the chalcogenide vitreous semiconductors of the ternary Ge-Sb-S system of the $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ and $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ge}_2\text{S}_3$ sections are studied. The features of the vibrational absorption bands before and after the irradiation depending on the chemical composition of glasses are analyzed.