ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № 3 (2000) с. 350–354

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 3 (2000) p. 350–354

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 $3 \cdot 10^6$ Ґр на спектри оптичного пропускання в інфрачервоній області від 4000 см$^{-1}$ до 1000 см$^{-1}$ халькогенідних склоподібних напівпровідників потрійної системи Ge–Sb–S розрізів Sb_2S_3–GeS_2 і Sb_2S_3–Ge_2S_3. Проаналізовано особливості коливних смуг поглинання до і після радіації залежно від хемічного складу стекол.

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–хемічним властивостям, відносяться до важливого класу матеріялів, перспективних для оптичного приладобудування, що володіють високою прозорістю в ближній та середній ділянці ІЧ спектра [1–5]. Одним із головних чинників при виборі халькогенідних стекол для практичного застосування є їхня висока механічна та радіяційна стійкість. Проте характер впливу різного типу опромінення на фізико–хемічні властивості ХСН вивчений недостатньо.

Попередні дослідження в цьому напрямі стосувалися виключно двокомпонентних систем ХСН [6–9]. Вплив проникаючої радіяції 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 радіяційному впливу. У нашій праці наведені результати дослідження впливу гама–опромінення на спектри оптичного пропускання ХСН "стехіометричного" Sb_2S_3–GeS_2 і "нестехіометричного" Sb_2S_3–Ge_2S_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 рентґенофазового аналізу.

Для досліджень відбирали зразки ХСН "стехіометричних" $(Sb_2S_3)_y(GeS_2)_{1-y}$ та "нестехіометричних" $(Sb_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$ 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 сульфіду 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 стекол "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.

Опроміненя зразків дозою $3 \cdot 10^6$ Ґр проводили в звичайних умовах гама–квантами з середньою енерґією 1.25 МеВ, 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 радіяційно–індукованих ефектів у склоподібному As_2S_3 [18].

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

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

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).

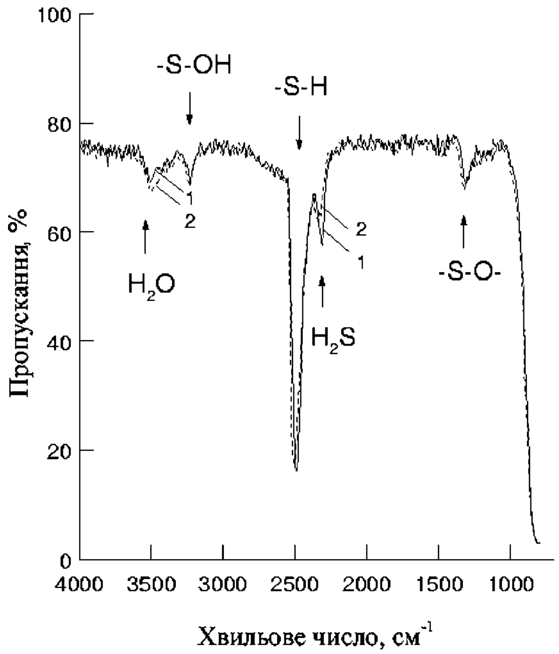

Рис. 1. ІЧ спектри оптичного пропускання до (крива 1) і після (крива 2) гама–опромінення для ХСН "стехіометричного" розрізу Sb_2S_3–GeS_2 при значенні середнього координаційного числа $Z = 2.63$.

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 стекол з максимальним умістом Ge, тобто при $Z = 2.63$ і $Z = 2.75$ відповідно, спостерігаються смуги поглинання в діапазоні 1560–1585 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 стекол молекулярно–адсорбованої води H_2O. Їй відповідають і смуги поглинання в області 1560–1585 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 ≡C–O–S–. В області 1290 см$^{-1}$ проявляються смуги поглинання, які відповідають за коливання кисневовмістких комплексів –S–O–.

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

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

Майже всі коливні смуги кисневовмістких 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 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 радіяції на спектри ІЧ пропускання склоподібних халькогенідів миш'яку, де також спостерігалося збільшення інтенсивности смуг поглинання, які відповідали за коливання кисневовмістких 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 зумовленні коливаннями безкисневих комплексів, то їх інтенсивність після дії гама–радіяції змінюється по–різному в досліджуваних ХСН. Так, інтенсивність смуг поглинання, що відповідають коливанням халькогеноводневих комплексів –S–H, залишається постійною для стекол при малих значеннях $Z(Z \leq 2.55)$, а при переході до стекол з більшими значеннями $Z(Z > 2.55)$, тобто до стекол з більш розгалуженою структурною сіткою, вона зменшується (див. таблицю 1).

Найбільш суттєво вплив гама–опромінення на структуру спектрів ІЧ пропускання проявляється на зміні інтенсивности 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 Sb_2S_3–Ge_2S_3 інтенсивність I вказаної вище смуги поглинання збільшується у всьому діяпазоні 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 радіяції 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 інтенсивности 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 інтенсивности смуги поглинання, в основному, буде проявлятися в стеклах з вільнішим об'ємом (або меншою компактністю), тобто в стеклах на основі тетраедричних $GeS_{4/2}$ структурних одиниць [28].

Z	Смуга см$^{-1}$						
	H_2O {3465–3500}	–S–OH {3200–3240}	–S–H {2465–2490}	H_2S {2320–2330}	H_2O {1560–1585}	–S–O– {1270–1315}	≡C–O–S– {2050}
	$(Sb_2S_3)_y(GeS_2)_{1-y}$						
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	—
	$(Sb_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$						
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 –S–H (див. таблицю 1). Суттєво, що інтенсивність смуги поглинання, яка відповідає за коливання молекулярних комплексів H_2S, зменшується тільки за відсутности вмісту H_2O (1560–1585 см$^{-1}$). Що стосується збільшення вмісту H_2S, то в цьому випадку слід урахувати можливість взаємодії радіяційно–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 радіяційно–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 радіяції на спектри оптичного пропускання ХСН в ближній та середній ІЧ області системи Ge–Sb–S залежить від хемічного складу стекол. Гама–опромінення дозою $3 \cdot 10^6$ Ґр викликає такі зміни в структурі їх спектів 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 стекол, збагачених Ge, де інтенсивність такої смуги поглинання істотно зменшується; 3) зменшення інтенсивности смуг поглинання, що відповідають за коливання халькогеноводневих комплексів –S–H в ХСН на основі тетраедричних $GeS_{4/2}$ структурних одиниць. Ці особливості необхідно враховувати при виборі халькогенідних стекол 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. Памукчієвій 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. B. 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. Блецкан, И. М. Митровций, И. И. Росола, И. Д. Туряница, 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. Елисеев, *Исследования по экспериментальной минералогии* (Наука, Новосибирск, 1978).
[21] T. S. Kavetskyy, 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. Kavetskyy
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 Sb_2S_3–GeS_2 and Sb_2S_3–Ge_2S_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.