

Влияние толщины образца и дозы γ -облучения на проявление радиационно-индуцированных оптических эффектов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках системы Ge—Sb—S

© Т.С. Кавецкий^{†*}†

[†] Дрогобычский государственный педагогический университет им. И. Франко, 82100 Дрогобыч, Украина

* Научно-производственное предприятие „Карат“, 79031 Львов, Украина

(Получена 24 августа 2010 г. Принята к печати 15 сентября 2010 г.)

Исследовано влияние толщины образца и дозы γ -облучения на величину суммарного и статического радиационно-индуцированных оптических эффектов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках на примере сплавов системы Ge—Sb—S химического состава $\text{Ge}_{23.5}\text{Sb}_{11.8}\text{S}_{64.7}$. Установлено, что при сопоставимых соотношениях между дозами γ -облучения ($\Phi = 3.0$ и 7.72 МГр) и толщинами образцов ($d = 1.0$ и 1.7 мм) изменение дозы значительно влияет на проявление радиационно-индуцированных оптических эффектов в данных полупроводниках.

Недавно в работах [1–5] нами было установлено, что высокоэнергетическое ионизирующее γ -облучение халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) тройной системы Ge—Sb—S приводит к длинноволновому сдвигу их края оптического пропускания (края фундаментального поглощения), т. е. к эффекту радиационно-индуцированного оптического потемнения, и при этом данный эффект оказался нестабильным во времени. Иначе говоря, обнаружено, что суммарный радиационно-индуцированный оптический эффект содержит две составляющие: динамическую, которая затухает во времени, и статическую, которая остается стабильной на протяжении длительного времени, от 2–3 месяцев после γ -облучения образца. Предполагается, что наличие статического и динамического радиационно-индуцированных оптических эффектов является универсальным для многих ХСП [6–8], в которых можно наблюдать как оптическое потемнение, так и оптическое просветление под действием проникающей радиации.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния толщины образца и дозы γ -облучения на величину суммарного и статического радиационно-индуцированных оптических эффектов в ХСП на примере сплавов системы Ge—Sb—S химического состава $\text{Ge}_{23.5}\text{Sb}_{11.8}\text{S}_{64.7}$.

Исследуемые стекла синтезировались традиционным методом охлаждения расплава. Эксперименты проводились на образцах толщиной $d = 1.0$ и 1.7 мм, которые были получены разрезанием слитка на диски, шлифованием и полированием до необходимой толщины и требуемого оптического качества. Радиационная обработка образцов проводилась γ -квантами от источника ^{60}Co в стационарном поле радиации со средней энергией $E = 1.25$ МэВ при двух различных дозах: $\Phi = 3.0$ МГр для образцов с $d = 1.0$ мм, $\Phi = 7.72$ МГр для образцов

с $d = 1.0$ и 1.7 мм. Спектры оптического пропускания образцов регистрировались при комнатной температуре с помощью двухканального спектрофотометра „Specord M-40“ в диапазоне длин волн $\lambda = 400–900$ нм. На поверхность образцов наносились специальные метки, что давало возможность неоднократно устанавливать их в рабочем отсеке прибора в одном и том же положении относительно падающего пучка зондирующего излучения. Максимальная погрешность измерения оптического пропускания не превышала 0.5%.

Спектры оптического пропускания $\tau(\lambda)$ в области края фундаментального поглощения для исследуемых образцов ХСП до γ -облучения, через 1 и 60 дней после γ -облучения приведены на рис. 1. Из рисунка следует, что ранее установленный длинноволновый сдвиг края оптического пропускания под действием радиации или эффект радиационно-индуцированного оптического потемнения при дозе $\Phi = 3.0$ МГр для ХСП системы Ge—Sb—S [1–5] наблюдается также и при дозе $\Phi = 7.72$ МГр, причем эффект при большей дозе облучения оказывается гораздо более сильным. Это, очевидно, связано с процессами формирования радиационных дефектов, зависящими от дозы облучения. С другой стороны, также наблюдается увеличение эффекта радиационно-индуцированного оптического потемнения с увеличением толщины образца при одинаковой дозе облучения, что обусловлено накоплением радиационных дефектов по мере увеличения с толщиной массы образца. Однако этот процесс не такой эффективный, как в первом случае.

Для качественной оценки наблюдаемых явлений рассмотрим дифференциальные спектры оптического пропускания $\Delta\tau(h\nu)$ в шкале энергий фотонов $h\nu$, где $\Delta\tau$ соответствует разности коэффициентов оптического пропускания до и после γ -облучения образцов (рис. 2). Спектры $\Delta\tau(h\nu)$ являют собой колоколообразные кри-

† E-mail: kavetsky@yahoо.com

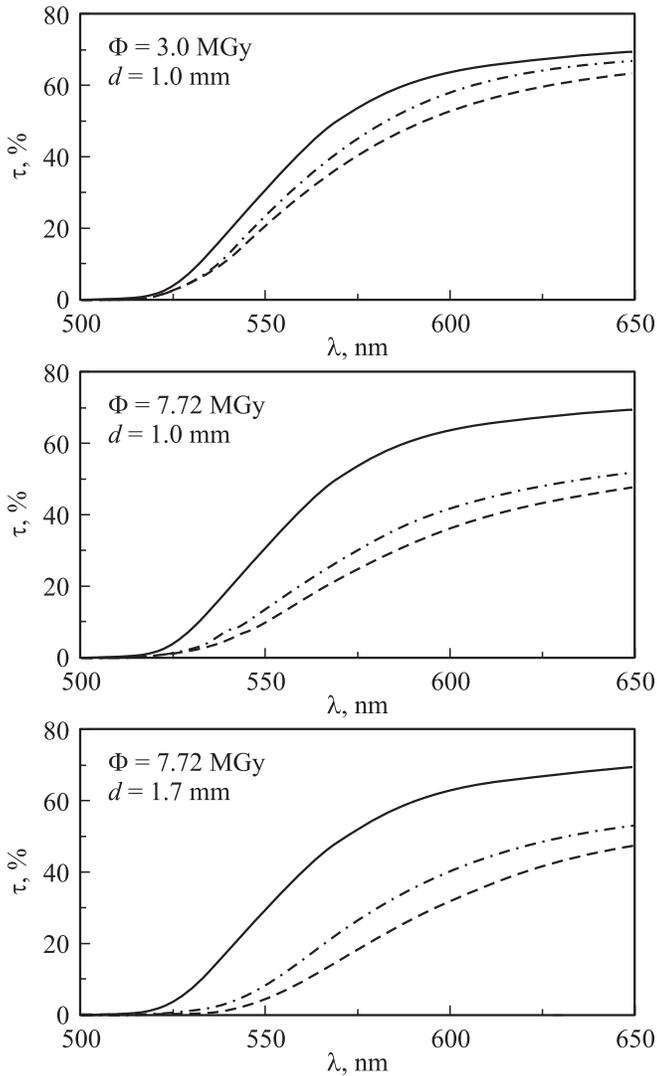


Рис. 1. Спектры оптического пропускания $\tau(\lambda)$ в области края фундаментального поглощения (500–650 нм) для образцов ХСП химического состава $\text{Ge}_{23.5}\text{Sb}_{11.8}\text{S}_{64.7}$ с толщинами $d = 1.0$ и 1.7 мм при дозах γ -облучения $\Phi = 3.0$ и 7.72 МГр: сплошная линия — до γ -облучения, штриховая — через 1 день после γ -облучения, штрихпунктирная — через 60 дней после γ -облучения.

вые с максимумом $\xi = \Delta\tau_{\max}$, который соответствует величине максимального радиационно-индуцированного изменения оптического пропускания при фиксированной энергии фотонов [1,2].

Величины максимального радиационно-индуцированного изменения оптического пропускания для исследуемых образцов ХСП с толщинами $d = 1.0, 1.7$ мм при $\Phi = 7.72$ МГр ($\xi_{(1.0)}$ и $\xi_{(1.7)}$), а также при дозах γ -облучения $\Phi = 3.0, 7.72$ МГр и $d = 1.0$ мм ($\xi_{(3.0)}$ и $\xi_{(7.72)}$) и их относительное изменение $(\Delta\xi/\xi)_d = (\xi_{(1.7)} - \xi_{(1.0)})/\xi_{(1.7)}$ и $(\Delta\xi/\xi)_\Phi = (\xi_{(7.72)} - \xi_{(3.0)})/\xi_{(7.72)}$ соответственно для суммарного (1 день после γ -облучения) и статического (60 дней после γ -облучения) эффектов приведены в таб-

лице. Из таблицы видно, что влияние толщины образца на величину суммарного и статического радиационных эффектов составляет $(\Delta\xi/\xi)_d = 15.1$ и 10.5% соответственно, тогда как влияние γ -облучения на величину суммарного и статического радиационных эффектов составляет $(\Delta\xi/\xi)_\Phi = 55.6$ и 61.6% соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что при сопоставимых соотношениях между дозами γ -облучения ($\Phi = 3.0$ и 7.72 МГр) и толщинами образцов ($d = 1.0$ и 1.7 мм) различие доз значительно сказывается на радиационно-индуцированных оптических эффектах в ХСП системы Ge–Sb–S. С физической точки зрения это значит, что зависимость процесса формирования ра-

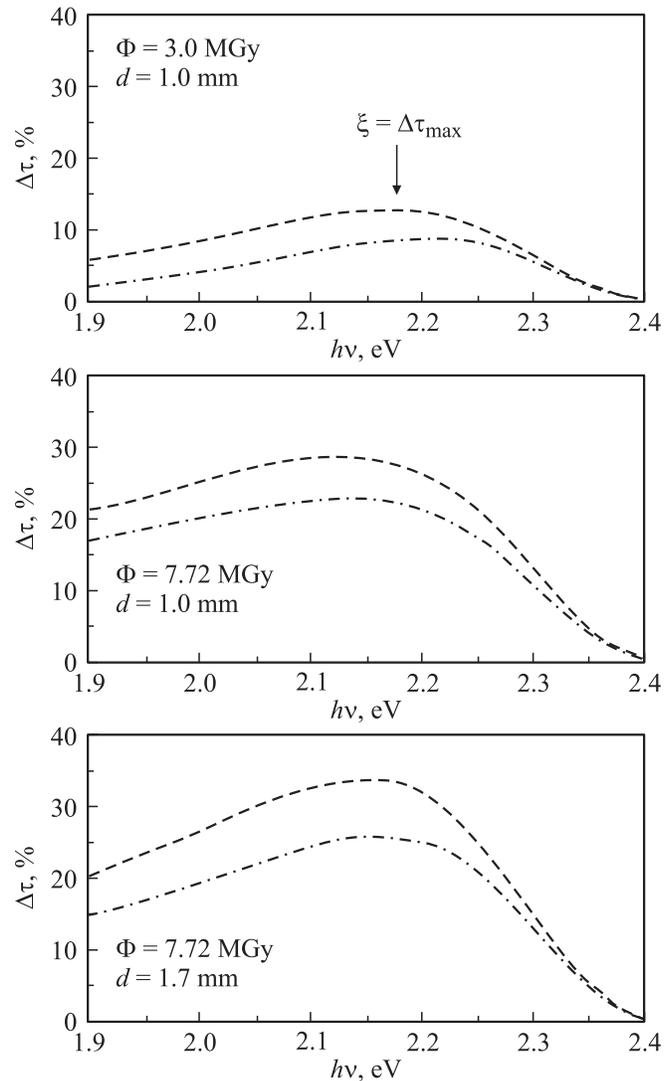


Рис. 2. Дифференциальные спектры оптического пропускания $\Delta\tau(h\nu)$ для образцов ХСП химического состава $\text{Ge}_{23.5}\text{Sb}_{11.8}\text{S}_{64.7}$ с толщиной $d = 1.0$ и 1.7 мм при дозах γ -облучения $\Phi = 3.0$ и 7.72 МГр: штриховая линия — через 1 день после γ -облучения, штрихпунктирная — через 60 дней после γ -облучения. $\xi = \Delta\tau_{\max}$ — величина максимального радиационно-индуцированного изменения оптического пропускания.

Величины максимального радиационно-индуцированного изменения оптического пропускания ($\xi = \Delta\tau_{\max}$) для образцов ХСП химического состава $\text{Ge}_{23.5}\text{Sb}_{11.8}\text{S}_{64.7}$ с толщинами $d = 1.0, 1.7$ мм при $\Phi = 7.72$ МГр ($\xi_{(1.0)}$ и $\xi_{(1.7)}$) и дозами γ -облучения $\Phi = 3.0, 7.72$ МГр при $d = 1.0$ мм ($\xi_{(3.0)}$ и $\xi_{(7.72)}$), их относительные изменения $(\Delta\xi/\xi)_d = (\xi_{(1.7)} - \xi_{(1.0)})/\xi_{(1.7)}$, $(\Delta\xi/\xi)_\Phi = (\xi_{(7.72)} - \xi_{(3.0)})/\xi_{(7.72)}$ соответственно для суммарного (1 день после γ -облучения) и статического (60 дней после γ -облучения) эффектов

$\Phi = 7.72$ МГр	$\xi_{(1.0)}, \%$	$\xi_{(1.7)}, \%$	$(\Delta\xi/\xi)_d, \%$
Суммарный эффект	28.6	33.7	15.1
Статический эффект	22.9	25.6	10.5

$d = 1.0$ мм	$\xi_{(3.0)}, \%$	$\xi_{(7.72)}, \%$	$(\Delta\xi/\xi)_\Phi, \%$
Суммарный эффект	12.7	28.6	55.6
Статический эффект	8.8	22.9	61.6

радиационных дефектов от дозы γ -облучения преобладает над зависимостью процесса накопления радиационных дефектов от толщины образца ХСП.

Природа генерируемых γ -облучением дефектов в ХСП следует из известной в литературе концепции пар с переменной валентностью (VAP), с перекоординированными и недокоординированными атомами [9], которая разработана на основании гипотезы Андерсона об эффективной отрицательной корреляционной энергии на U^- -центрах [10] и представлениях о дефектах D^+ , D^- и D^0 [11]. Целый ряд работ (см., например, [12–17]) посвящен вопросам использования концепции VAP в ХСП, в частности для интерпретации фотоиндуцированных явлений в аморфных $a\text{-Se}$, $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ [12–14] и $a\text{-S}$, $a\text{-As}_2\text{S}_3$ [15,16]. Концепция VAP вместе с моделью деструкционно-полимеризационных превращений, или переключения химических связей, в аморфных полупроводниках, формируют концепцию координационных топологических дефектов (CTD) [18]. В рамках концепции CTD не собственные, а только индуцированные внешними факторами дефекты являются ответственными за структурные превращения в стеклообразной матрице. В случае ХСП системы Ge-Sb-S радиационные дефекты образуются вследствие переключения химических связей Ge-S на S-S , результатом чего является формирование пар CTD недокоординированных атомов германия и перекоординированных атомов серы (Ge_3^- , S_3^+ [19–21]). Бездефектное формирование связей Ge-Sb и Sb-Sb под действием γ -облучения, которое наблюдалось для составов $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{15}\text{S}_{60}$ и $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_{5}\text{S}_{60}$ [20], не влияет на изменение оптических свойств ХСП, как было установлено путем измерения спектров инфракрасного отражения в диапазоне $200\text{--}500\text{ см}^{-1}$ для необлученных и γ -облученных образцов [21]. Следует также отметить, что обсуждаемые дефекты CTD, которые ответственны за радиационно-индуцированные оптические эффекты в

ХСП аннигилируют при температурах отжига начиная от пороговой температуры $T_{\text{он}} = 370\text{--}400$ К, не зависящей от химического состава ХСП, до некоторой температуры максимального восстановления $T_{\text{макс}}$, увеличивающейся с увеличением температуры стеклования T_g [22].

В заключение отметим, что полученные сведения о влиянии толщины образца и дозы γ -облучения на проявление радиационно-индуцированных оптических эффектов в исследуемых ХСП системы Ge-Sb-S очень важны с целью их практического применения в качестве активных элементов дозиметрических систем. Предполагается, что аналогичные результаты могут наблюдаться и в других сплавах ХСП, которые характеризуются высокой чувствительностью к воздействиям проникающей радиации.

Автор выражает благодарность проф. В.М. Цмоцю (Дрогобычский государственный педагогический университет им. И. Франко) и проф. О.И. Шпотюку (Научно-производственное предприятие „Карат“, г. Львов) за постоянный интерес к данной работе и полезные советы при обсуждении результатов.

Работа частично поддержана Фондом гражданских исследований и развития США (CRDF) (проект CGP #UKE2-2816-LV-06) и Министерством образования и науки Украины (проект #0109U007445).

Список литературы

- [1] O.I. Shpotyuk, R.Ya. Golovchak, T.S. Kavetsky, A.P. Kovalskiy, M.M. Vakiv. Nucl. Instrum. Meth. B, **166–167**, 517 (2000).
- [2] О.И. Шпотюк, Т.С. Кавецкий, А.П. Ковальский, Р.В. Луцив, В. Памукчиева. УФЖ, **46** (4), 495 (2001).
- [3] O.I. Shpotyuk, T.S. Kavetsky, A.P. Kovalskiy, V. Pamukchieva. Proc. SPIE, **4415**, 278 (2001).
- [4] O. Shpotyuk, T. Kavetsky, J. Filipecki, A. Kovalskiy, V. Pamukchieva. *Scientific Works of Pedagogical University in Czestochowa. Chemistry* (Czestochowa, Poland, 2001) v. 5, p. 189.
- [5] O.I. Shpotyuk, R.Ya. Golovchak, A.P. Kovalskiy, T.S. Kavetsky. Func. Mater., **10** (2), 317 (2003).
- [6] O.I. Shpotyuk, R.Ya. Golovchak, A.P. Kovalskiy, M.M. Vakiv, V.D. Pamukchieva, D.D. Arsova, E.R. Skordeva. Phys. Chem. Glasses, **42**, 95 (2001).
- [7] A. Kovalskiy. J. Optoelectron. Adv. Mater., **3** (2), 323 (2001).
- [8] V. Balitska, R. Golovchak, A. Kovalskiy, E. Skordeva, O.I. Shpotyuk. J. Non-Cryst. Sol. **326–327**, 130 (2003).
- [9] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. Phys. Rev. Lett., **37**, 1504 (1976).
- [10] P.V. Anderson. Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
- [11] R.A. Street, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975).
- [12] A.V. Kolobov, K. Tanaka. ФТП, **32** (8), 899 (1998).
- [13] И.А. Васильев, С.Д. Шутов. ФТП, **32** (4), 490 (1998).
- [14] И.А. Васильев, С.Д. Шутов. ФТП, **33** (7), 863 (1999).
- [15] V.M. Lyubin, M.L. Klebanov. ФТП, **32** (8), 915 (1998).
- [16] С.А. Дембовский, А.С. Зюбин, Ф.В. Григорьев. ФТП, **32** (8), 944 (1998).
- [17] Л.П. Казакова, К.Д. Цэндин. ФТП, **33** (7), 866 (1999).
- [18] O.I. Shpotyuk. Semicond. Semimet., **78**, 215 (2004).

- [19] A. Kovalskiy, H. Jain, A. Miller, R.Ya. Golovchak, O.I. Shpotyuk. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22 930 (2006).
- [20] T. Kavetsky, O. Shpotyuk, I. Kaban, W. Hoyer. *J. Chem. Phys.*, **128** (24), 244 514 (2008).
- [21] T. Kavetsky, O. Shpotyuk, V. Balitska, G. Dovbeshko, I. Blonsky, I. Kaban, W. Hoyer, M. Iovu, A. Andriesh. *Proc. SPIE*, **7142**, 71420B (2008).
- [22] O.I. Shpotyuk, A.P. Kovalskiy, T.S. Kavetsky, R.Ya. Golovchak. *J. Non-Cryst. Sol.*, **351**, 993 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Impact of the sample thickness and γ -irradiation dose on the occurrence of radiation-induced optical effects in chalcogenide vitreous semiconductors of the Ge—Sb—S system

T.S. Kavetsky^{†}*

[†] Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, 82100 Drohobych, Ukraine

* Scientific Research Company „Carat“, 79031 Lviv, Ukraine

Abstract The impact of the sample thickness and γ -irradiation dose on the magnitude of total and static radiation-induced optical effects in chalcogenide vitreous semiconductors is studied on the example of Ge—Sb—S alloys of the $\text{Ge}_{23.5}\text{Sb}_{11.8}\text{S}_{64.7}$ chemical composition. It is established that at comparable ratios between the doses of γ -irradiation ($\Phi = 3.0$ and 7.72 MGy) and thicknesses of the samples ($d = 1.0$ and 1.7 mm), the dose change affects more essentially on the occurrence of radiation-induced optical effects in the semiconductors examined.