

УДК 621.315.592:539.213

М.В. Шпотюк^{1,2}, Р.Я. Головчак²¹Національний університет "Львівська політехніка",²Науково-виробниче підприємство "Карат",

ОСОБЛИВОСТІ РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНОГО ФІЗИЧНОГО СТАРІННЯ СУЛЬФІДНИХ ТА СЕЛЕНІДНИХ СІТКОВИХ СТЕКОЛ

© Шпотюк М.В., Головчак Р.Я., 2010

M.V. Shpotyuk, R.Ya. Golovchak

PECULIARITIES OF RADIATION-INDUCED PHYSICAL AGEING OF SULFIDE AND SELENIDE NETWORK GLASSES

© Shpotyuk M.V., Golovchak R.Ya., 2010

Радіаційно-індуковане фізичне старіння склуватих сульфідів миш'яку As_xS_{100-x} ($30 < x < 42$) досліджено за методом диференціальної скануючої калориметрії та порівняно з попередньо отриманими даними для селенідів миш'яку. Показано, що γ -опромінення істотно пришвидшує ефект фізичного старіння у зразках As_xS_{100-x} з $x < 40$, тоді як для селенідних стекел з цього самого інтервалу складів жодних істотних змін після γ -опромінення зафіксовано не було. Така відмінність ефектів радіаційно-індукованого фізичного старіння в сульфідах та селенідах миш'яку пояснена більшим часом життя γ -індукованих збуджень у сірковій матриці скла порівняно зі селенідною.

Ключові слова: халькогенідні стекла, фізичне старіння, γ -опромінення, диференціальна скануюча калориметрія.

Radiation-induced physical ageing of vitreous arsenic sulphides As_xS_{100-x} ($30 < x < 42$) was studied using differential scanning calorimetry and compared with previous data of authors for arsenic selenides. It is shown that significant effect of γ -irradiation influence on the physical ageing of As_xS_{100-x} is observed for the samples with $x < 40$, contrary to the selenide glasses, where no significant γ -induced changes were detected. Such difference between γ -induced physical ageing effects of arsenic sulphides and arsenic selenides is explained by a higher lifetime of γ -induced excitations in sulphur network in comparison to selenide one.

Keywords: chalcogenide glasses, physical ageing, γ -irradiation, differential scanning calorimetry.

Вступ

Сіткові халькогенідні стекла (ХС) за рахунок їхньої високої прозорості в ІЧ-діапазоні спектра широко відомі як перспективні матеріали для приладного застосування в різних сферах сучасного життя (наприклад, космічній, цивільній, медичній, військовій галузях тощо) [1–3]. Така прозорість ХС проявляється завдяки наявності важких атомів халькогену (S, Se, Te), які є основними компонентами ковалентно-пов'язаної сітки скла. Щоправда, халькоген-збагачені стекла характеризуються істотним ефектом фізичного старіння (тобто зміною фізичних характеристик з часом, на відміну від хімічного старіння, під час якого спостерігаються хімічні процеси фазового розшарування, виділення фаз, кристалізації тощо) під час їх зберігання в нормальних умовах [4, 5], що перешкоджає їхньому широкому практичному використанню. Зв'язані з фізичним старінням процеси структурної релаксації є причиною неконтрольованої зміни експлуатаційних характеристик приладів на основі ХС і можуть мати складну кінетику зі сталою часу від кількох годин до кількох десятків років

залежно від складу скла та температури зберігання [4, 5]. Причина цього полягає в термодинамічній нерівноважності склуватого стану, який досягається загартуванням розплаву [4–7]. У зв'язку з цим для приладних застосувань використовують ХС з оптимально-координованою структурою, або завершеними процесами фізичного старіння [8, 9]. Перша можливість досягається внаслідок заміни двокоординованих атомів халькогену на атоми хімічних елементів вищої координації (зазвичай, As або Ge), що дає змогу збільшити кількість обмежень ступенів вільності на один атом формульної одиниці скла (n_c), але істотно обмежує при цьому кількість складів ХС, які можна використати на практиці. Другий спосіб пов'язаний із можливістю прискорити процеси фізичного старіння до їх насичення під впливом зовнішніх чинників (наприклад, термічний відпал за підвищених температур, фотоопромінення, радіаційне оброблення тощо) [10–15].

Нещодавно показано, що високоенергетичне γ -випромінювання здатне модифікувати процеси структурної релаксації в ХС, зумовлюючи істотне радіаційно-індуковане фізичне старіння, яке за величиною можна порівняти з ефектом фізичного старіння від час ізотермічної витримки за нормальних умов протягом десятків років [13–15]. Цей ефект доволі добре вивчений для селенідних ХС [13–15], тоді як вплив γ -випромінювання на процеси фізичного старіння в сіркових ХС залишився поза увагою. Так відомо, що ці дві системи ХС істотно різняться поведінкою фундаментального краю оптичного поглинання під впливом γ -випромінювання [16, 17]. У сульфідах миш'яку спостерігали значний ефект радіаційно-індукованого потемніння, який зв'язують з γ -індукованим переключенням ковалентних хімічних зв'язків, тоді як γ -індуковані зміни оптичних властивостей селенідів миш'яку істотні [16, 17].

У цій статті вперше порівняно ефекти γ -індукованого фізичного старіння в сульфідах та селенідах миш'яку як типових представниках бінарних ХС, які широко використовують у сучасній фотоніці та оптоелектроніці.

Методика експерименту

Для досліджень використовували зразки ХС As_xS_{100-x} ($x = 30, 33, 36, 40, 42$), синтезовані у відкачаній кварцовій ампулі стандартним методом охолодження розплаву високочистих вихідних елементів (миш'яку, As та сірки, S). Склоподібний стан отриманих матеріалів контролювали візуально за характерним раковиноподібним сколом, а також за даними рентгендифрактометричних досліджень.

Перед початком експерименту усі зразки відновлювали, тобто нагрівали до температури, вищої за температуру розм'якшення (T_g), та контрольовано охолоджували зі швидкістю $q > 5$ °C/хв до кімнатної температури. Внаслідок такої процедури можна отримати ХС зі структурою, аналогічною до початкової структури шойно приготованого скла [18]. Усі відновлені зразки кожного складу були поділені на дві частини. Одну частину зберігали за нормальних умов, тоді як другу піддавали впливу γ -опромінення.

γ -опромінення здійснювали за нормальних умов у стаціонарному полі γ -квантів, створеному в реакторі концентрично-розміщеними ампулами з джерелом Co^{60} (середня енергія γ -квантів – 1.25 MeV) за температури, що не перевищувала 28 °C. Загальна тривалість γ -опромінення становила два місяці, а експозиційна доза випромінювання близько 3 МГр.

Усі зразки досліджували методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) із використанням мікрокалориметра NETZSCH 404/3/F до та після закінчення γ -опромінення (чи ізотермічної витримки відновлених ХС протягом того самого часу). ДСК-рефлекси реєстрували за швидкості нагрівання $q = 5$ °C/хв. Для забезпечення точності та відтворюваності результатів ДСК для кожного складу ХС проведено тричі, а отримані результати усереднено. Для оцінки ефекту фізичного старіння з ДСК-рефлексів за допомогою програмного забезпечення PROTEUS ANALYSIS – NETZSCH PC визначали температуру розм'якшення T_g як точку перетину базової лінії та дотичної до переднього фронту піка (точність ± 0.3 °C) та площу ендотермічного піка A (точність 2 %), яку вважають кількісною мірою ентальпії.

Обговорення отриманих результатів

Структурна релаксація халькоген-збагачених ХС до більш термодинамічно рівноважного стану переохолодженої рідини проявляється на експериментальних ДСК-рефлексах як зміни в ділянці переходу скло – переохолоджена рідина [4–6, 19]. Традиційно для кількісної оцінки цих процесів використовують температуру розм'якшення T_g та площу ендотермічного піка A , збільшення яких є свідченням ефектів фізичного старіння [4, 5, 10–15].

Нещодавно показано, що високоенергетичне γ -випромінювання здатне прискорити фізичне старіння ХС As_xSe_{100-x} з $x < 30$ порівняно з їх ізохронною витримкою за нормальних умов [15], тоді як жодних істотних γ -індукованих змін ДСК-рефлексів ХС As_xSe_{100-x} з $x \geq 30$ не виявлено [15].

Типові експериментальні ДСК-криві для відновлених, зістарених упродовж двох місяців за нормальних умов та γ -опромінених ХС $As_{30}S_{70}$ і $As_{30}Se_{70}$ зображені на рис. 1. Числові параметри ДСК-рефлексів, які характеризують композиційні залежності ефектів природного та радіаційно-індукованого фізичного старіння сульфідів миш'яку показані на рис. 2.

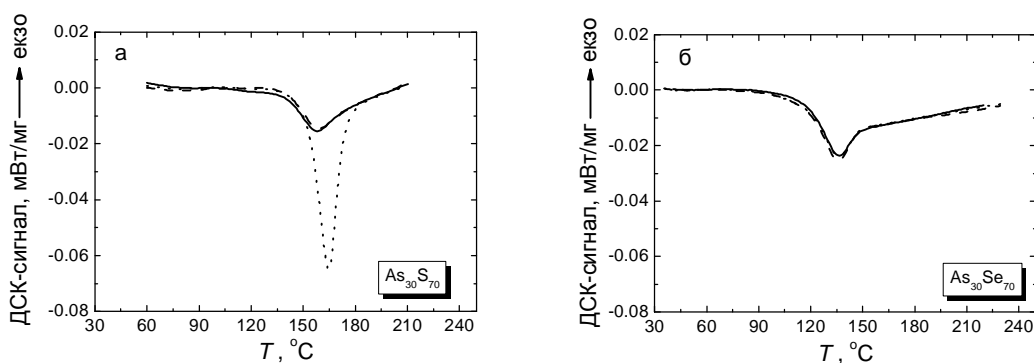


Рис. 1. ДСК-рефлекси ХС $As_{30}S_{70}$ (а) і $As_{30}Se_{70}$ (б): відновлені (суцільна крива), зістарені упродовж двох місяців за нормальних умов (пунктирна крива) та γ -опромінені упродовж двох місяців (точкова крива)

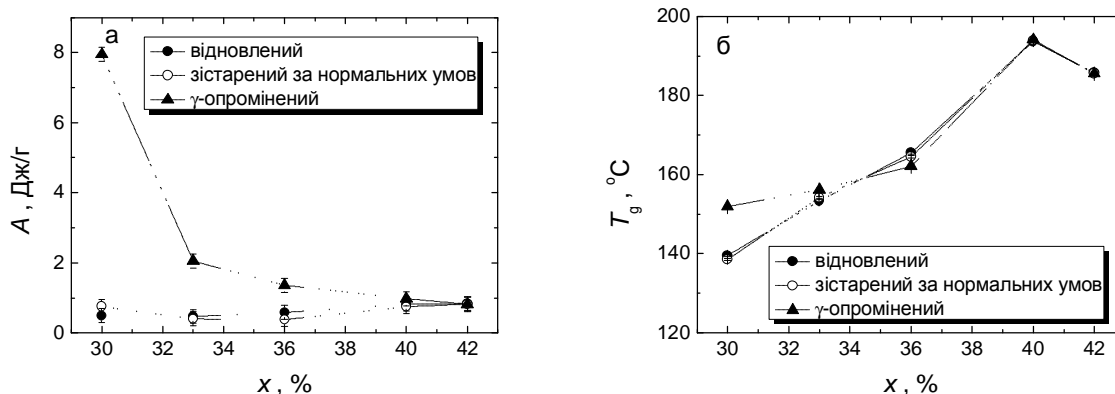


Рис. 2. Композиційні залежності площі ендотермічного піка A (а) та температури розм'якшення T_g (б) для відновлених (чорні круги), зістарених упродовж двох місяців за нормальних умов (білі круги) та γ -опромінених (чорні трикутники) ХС As_xS_{100-x} , визначених із відповідних ДСК-рефлексів

Значення площі ендотермічного піка A одразу після відновлення не перевищує 0.9 Дж/г для всіх досліджуваних ХС, що можна вважати рівнем „чистого” ефекту структурної релаксації в цих матеріалах під час проходження ділянки переходу скло – переохолоджена рідина зі швидкістю нагрівання $q = 5$ °C/хв [6, 19]. Як і у селенідних ХС [15], після ізотермічної витримки упродовж двох місяців не виявлено жодних ефектів природного фізичного старіння в інтервалі складів $30 \leq x \leq 42$. Ці результати добре узгоджуються з мікроструктурною моделлю природного фізичного старіння,

розробленою на основі дослідження цього ефекту в довготерміново зістарених селенідних ХС [20, 21]. У цій моделі вважається, що фізичне старіння є неелементарним і складається з двох компонент – короткотермінового та довготермінового фізичного старіння. Перший процес зв'язаний із взаємним припасовуванням халькогенових ланцюгів, які містять щонайменше три атоми, та подальшим ущільненням матриці скла [20]. Ці зміни порівняно швидкі і можуть ефективно відбуватись за кімнатної температури. Саме вони відповідають за ефект короткотермінового фізичного старіння в Se-збагачених ХС As_xSe_{100-x} ($x < 25$), у структурі яких існують фрагменти з ланцюгами Se-Se-Se відповідно до „ланцюгової моделі” [22]. Другий процес, довготермінове фізичне старіння, зв'язують із загальною усадкою недокоординованої матриці скла (такої, для якої кількість обмежень ступенів вільності менша, ніж 3) [21]. Оскільки відповідно до формалізму „ланцюгової моделі” селенові ланцюги повинні повністю зникнути за $x \geq 25$ [22], то природне фізичне старіння недокоординованих ХС $As_xS(SE)_{100-x}$ ($30 \leq x < 40$) повинно характеризуватись лише повільною довготерміновою кінетикою, зв'язаною з другим процесом. До того ж ХС стехіометричного складу $As_{40}Se(S)_{60}$ характеризуються оптимально-координованою структурою ($n_c = 3$), яка не дозволяє відбуватись усадці матриці, тому в цих стеклах не повинно проявляти жодної з описаних вище компонент ефекту фізичного старіння [23].

На відміну від селенідних ХС, у системі As_xS_{100-x} зафіксовано істотний ефект радіаційно-індукованого фізичного старіння для всіх складів з $x \leq 40$. З рис. 2 бачимо, що два місяці старіння в полі радіації спричинило зростання площі ендотермічного піка A та температури розм'якшення T_g для цих ХС, тоді як для аналогічних складів системи As_xSe_{100-x} жодних змін не виявлено. Цей результат добре узгоджується з відомими дослідженнями γ -індукованих змін механічних властивостей (модуль зсуву, мікротвердість) бінарних миш'яковмісних ХС, в яких виявлено зменшення амплітуди радіаційних змін у межах композиційного ряду $As_2S_3 \rightarrow As_2Se_3 \rightarrow As_2Te_3$ [24, 25]. Для пояснення різної поведінки ХС зі схожою структурою ковалентної сітки потрібно детальніше розглянути процеси, які відбуваються під час γ -опромінення.

Зазвичай, розглядають три основні механізми взаємодії γ -випромінювання з матеріалом: γ -кванти можуть втрачати свою енергію внаслідок поглинання, комптонівського розсіювання та утворення електронно-позитронних пар [26]. У разі ХС та енергії γ -квантів 1.25 MeV основний механізм зв'язують із комптонівським розсіюванням [25]. Оскільки ХС властива сильна електрон-фононна взаємодія [6], комптонівські електрони спричинятимуть структурні збудження в матриці скла, які можна ототожнити з процесами розриву ковалентних хімічних зв'язків [27]. Унаслідок цього на сітку ХС накладатиметься менше обмежень на ступені вільності, тобто вони отримуватимуть більше можливостей для релаксації в більш термодинамічно вигідний стан переохолодженої рідини. У селенідних ХС такі збудження дуже швидко загасають, відновлюючи той самий ковалентний зв'язок, про що свідчить відсутність γ -індукованих змін їх оптичних властивостей. Однак істотно інша ситуація очікується для сульфідних ХС. На основі оптичних досліджень встановлено, що в цих матеріалах відбувається γ -індуковане перемикання ковалентних хімічних зв'язків, що супроводжується утворенням стабільних пар топологічних координаційних дефектів [16, 27], концентрація яких залежно від складу ХС загасає до певного залишкового значення протягом декількох днів або місяців після опромінення [16, 28]. Отже, можна припустити існування збуджень у сульфідній матриці протягом тривалішого часу, ніж у селенідній, що дає додаткову можливість для усунення в цих ХС надлишку вільного об'єму, конфігураційної ентропії чи ентальпії, наближаючи її до термодинамічної рівноваги переохолодженої рідини.

Зазначимо, що під час γ -опромінення релаксація ХС може відбуватись навіть у тому разі, якщо вона повністю відсутня під час довготермінового фізичного старіння у зв'язку з просторовими обмеженнями. Цей процес можливий внаслідок радіаційно-індукованого розриву ковалентних хімічних зв'язків, що відрізняє його від природного фізичного старіння, за якого можливі лише конформації структурної сітки. Отже, за допомогою γ -опромінення можна досягнути більш термодинамічно вигідного стану, ніж упродовж багатьох років ізотермічної витримки, що робить

цей метод надзвичайно корисним для швидкого отримання ХС зі стабільними експлуатаційними характеристиками.

Висновки

Методом диференціальної скануючої калориметрії показано, що в ХС $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ ($30 \leq x \leq 42$) не спостерігається жодних ефектів фізичного старіння протягом їх двомісячної ізотермічної витримки за нормальних умов. Проте, на відміну від селенідних ХС, в системі $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ ($x < 40$) γ -опромінення спричинює істотне підвищення температури розм'якшення та площі ендотермічного піка ДСК-рефлексу в ділянці переходу скло – переохолоджена рідина. Використовуючи аналогію з природним та радіаційно-індукованим фізичним старінням ХС $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ з $x < 30$, зроблено висновок про наближення внаслідок γ -опромінення структурної сітки ХС $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ до термодинамічно рівноважного стану переохолодженої рідини, заданого температурою, за якої відбувається процес. Природа спостережуваних змін зв'язана з різницею в часах життя γ -індукованих збуджень у селенідних та сульфідних матрицях скла.

1. Zakery A., Elliott S.R. *Optical non-linearities in chalcogenide glasses and their applications*. – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
2. Bureau B., Zhang X.H., Smektala F., Adam J.-L., Troles J., Ma H., Boussard-Pledel C., Lucas J., Lucas P., Coq D.L., Riley M.R., Simmons J.H. – *J. Non-Cryst. Solids*. – 2004. – **345&346**. – P. 276–283.
3. Sundaram S.K., Johnson B.R., Schweiger M.J., Martinez J.E., Riley B.J., Saraf L.V., Anheier N.C. Jr., Allen P.J., Schultz J.F. *Proc SPIE*. – 2004. – **5359**. – P. 234–245.
4. Golovchak R., Gorecki Cz., Kozdras A., Shpotyuk O. *Sol. State Commun.* – 2006. – **137**. – P. 67–69.
5. Saiter J.M., Arnoult M., Grenet J. *Physica B*. – 2005. – **355**. – P. 370–376.
6. Фельц А. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. – М.: Мир, 1986.
7. Struik L.C.E. *Physical aging in amorphous polymers and other materials*. – New York: Elsevier, 1978.
8. Boolchand P., Lucovsky G., Phillips J.C., Thorpe M.F. *Phil. Mag.* – 2005. – **85**. – P. 3823–3838.
9. Chen P., Boolchand P., Georgiev D.G. *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – **22**. – P. 065104-1–065104-16.
10. Lucas P., King E.A., Doraiswamy A., Jivaganont P. *Phys. Rev. B*. – 2005. – **71**. – P. 104207-1–104207-6.
11. Lucas P., King E.A., Horner A.D., Johnson B.R., Sundaram S.K. *J. Non-Cryst. Solids*. – 2006. – **352**. – P. 2067–2072.
12. Golovchak R., Kozdras A., Shpotyuk O. *Solid State Commun.* – 2008. – **145**. – P. 423–426.
13. Golovchak R., Kozdras A., Kozyukhin S., Shpotyuk O. *Nuclear Instr. Methods in Phys. Res. B*. – 2009. – **267**. – P. 2958–2961.
14. Imran M.M.A., Al-Hamarnah I.F., Awadallah M.I., Al-Ewaisi M.A. *Physica B*. – 2008. – **403**. – P. 2639–2642.
15. Golovchak R., Kozdras A., Gorecki Cz., Shpotyuk O. *J. Non-Cryst. Solids*. – 2006. – **352**. – P. 4960–4963.
16. Shpotyuk O.I. in: R. Fairman, B. Ushkov (Eds.), *Semiconducting Chalcogenide Glass I: Glass formation, Structure and simulated transformations in chalcogenide glasses*. – New York: Elsevier Academic Press, 2004.
17. Шпотюк О.Й. *Укр. фіз. журн.* – 1990. – **35**, № 10. – С. 1545–1548.
18. Golovchak R., Shpotyuk O., Kozdras A. *Physics Letters A*. – 2007. – **370**. – P. 504–508.
19. DeBolt M.A., Easteal A.J., Macedo P.B., Moynihan C.T. *J. Americ. Ceram. Society*. – 1976. – **59**, № 1–2. – P. 16–21.
20. Golovchak R., Shpotyuk O., Kozdras A., Bureau B., Vlcek M., Ganjoo A., Jain H. *Phil. Mag.* – 2007. – **87**. – P. 4323–4334.
21. Golovchak R., Shpotyuk O., Kozdras A., Vlcek M., Bureau B., Jain H.J. *Physics: Condensed Matter*. – 2008. – **20**. – P. 245101-1–245101-7.
22. Golovchak R., Kovalskiy A., Miller A.C., Jain H., Shpotyuk O. *Phys. Rev. B*. – 2007. – **76**. – P. 125208-1–125208-7.
23. Golovchak R., Jain H., Shpotyuk O., Kozdras A., Saiter A., Saiter J.-M. *Phys. Rev. B*. – 2008. – **78**. – P. 014202-1–014202-6.
24. Стародубцев С.В., Азизов С.А., Доморяд И.А., Пешиков Е.В., Хизниченко Л.П. *Изменение механический свойств некоторых твердых тел во время гамма-облучения / Влияние радиации на материалы*. – М.: Изд. АН СССР, 1962.
25. Доморяд И.А., Коломиец Б.Т. *Изв. АН СССР, Неорг. мат.* – 1971. – **7**, № 9. – С. 1620–1622.
26. Пикаев А.К. *Современная радиационная химия. Основные положения: Экспериментальная техника и методы*. – М.: Наука, 1985.
27. Golovchak R., Shpotyuk O. *Phil. Magazine*. – 2005. – **85**. – P. 2847–2860.
28. Shpotyuk O.I., Kovalskiy A.P., Skordeva E., Vateva E., Arsova D., Golovchak R.Ya., Vakiv M.M. *Physica B*. – 1999. – **271**. – P. 242–247.