

ВПЛИВ γ -ВИПРОМІНЮВАННЯ НА КРАЙ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ СИСТЕМИ AS-S

М. В. Шпотюк^{1,2}

¹Національний університет "Львівська політехніка",

²Науково-виробниче підприємство "Карат"

© Шпотюк М. В., 2014

Наведено дослідження впливу γ -опромінення на положення краю фундаментального оптичного поглинання халькогенідних стекол системи As-S. Показано, що залежно від складу і термічної передісторії зразків можуть спостерігатись явища оптичного потемніння або просвітління, зумовлені деструкційно-полімеризаційними перетвореннями та фізичним старінням, відповідно.

Ключові слова: халькогенідне скло, γ -випромінювання, край фундаментального оптичного поглинання, деструкційно-полімеризаційні перетворення, фізичне старіння.

Вступ

Бурхливий розвиток ІЧ оптоелектроніки та сенсорики на початку третього тисячоліття робить актуальною проблему пошуку нових функціональних середовищ для ефективної передачі електромагнітного випромінювання широкого спектрального діапазону, а також розробки новітніх технологій мініатюризації для різноманітних приладних застосувань, серед яких сенсори, оптичні хвилеводи, волокна, резонатори, детектори, підсилювачі та перетворювачі сигналів [1–4]. Одними з найперспективніших середовищ для таких застосувань є спеціальні безкисневі склуваті матеріали з високим вмістом халькогену (S, Se, Te), або, як їх ще називають, халькогенідні стекла (ХС). Ці розупорядковані матеріали є особливо цінними для численних цивільних, медичних, військових та космічних оптичних застосувань [1–7], внаслідок чого в останні роки з'явився окремий напрям матеріалознавства, названий *халькогенідною фотонікою* [8, 9].

Одними з найцікавіших для дослідників є ХС подвійної системи на основі миш'яку та сірки (As-S), яка сьогодні по праву вважається модельною [10]. Завдяки відмінній прозорості в ІЧ діапазоні спектра, ХС системи As-S є особливо привабливими для різних застосувань у сучасних оптоелектроніці та фотоніці [1–4]. Тим не менше, їхні оптичні властивості не завжди повністю задовольняють вимоги певних специфічних застосувань, у зв'язку з чим перед виробниками приладів та пристроїв на основі ХС постає завдання пошуку шляхів покращення ХС задля отримання матеріалу з оптимальними експлуатаційними характеристиками. За таких умов особливо цінною може бути технологія зовнішньо-індукованої структурної модифікації, продемонстрована на прикладі стехіометричних тонких плівок та об'ємних стекол As_2S_3 , підданих фото- та γ -опроміненню [11–17]. Основним результатом цих досліджень є свідчення радіаційно-індукованого потемніння ХС As_2S_3 , яке проявляється у довгохвильовому зсуві краю фундаментального оптичного поглинання [11–17]. При цьому композиційні особливості фотоіндукованої модифікації були встановлені лише для тонких плівок системи As_xS_{100-x} [18–23], у той час як детальні композиційні дослідження впливу γ -випромінювання на об'ємні скла цієї системи не проводились (за винятком роботи, де показано вплив γ -випромінювання на позицію краю фундаментального оптичного поглинання стехіометричного ХС As_2S_3 та S-збагаченого AsS_2 [24]).

Отже, основною метою цієї роботи було встановлення композиційних особливостей γ -індукованих оптичних змін в об'ємних ХС системи As_xS_{100-x} у широкому діапазоні складів за різної передісторії досліджуваних зразків.

Методика експерименту

Для досліджень було обрано зразки ХС системи As_xS_{100-x} з $x = 30, 33, 36, 40$ і 42 , оскільки вони характеризуються фазовою однорідністю та відсутністю S- або As-збагачених фаз (таких як молекули S_8 або As_4S_4) [25–27]. Методику синтезу цих зразків детально описано в [28]. Перед проведенням експериментальних досліджень отримані зразки розрізали на плоскопаралельні пластини товщиною ~ 1.5 мм і полірували їх поверхню до оптичної якості.

γ -опромінення відбувалося в закритому циліндричному реакторі із концентрично розміщеними ампулами з ізотопом ^{60}Co (середня енергія γ -квантів – 1.25 МеВ) з інтенсивністю випромінювання 0.7 кГр/год при температурі, що не перевищувала 30 °С. Загальна тривалість γ -опромінення становила 6 місяців, за які було акумульовано загальну дозу опромінення ~ 3 МГр.

Реєстрація спектрів оптичного пропускання в області краю фундаментального оптичного поглинання здійснювалась за допомогою спектрометра *AvaSpec-2048* (Avantes, Нідерланди) з максимальною похибкою ± 1 %. Усі дослідження методом оптичної спектроскопії проводились через один місяць після закінчення γ -опромінення, що дозволило проігнорувати т.з. динамічну складову в γ -індукованих оптичних змінах та досліджувати лише залишковий статичний ефект [17].

До кожного γ -опроміненого зразка була застосована така послідовність операцій (значення характеристичних температур відпалу T_{ann} (анг. annealing) та відновлення T_{rej} (анг. rejuvenating), а також температури розм'якшення γ -опроміненого ХС T_g [28] наведені в таблиці):

- 1) реєстрація спектра оптичного пропускання γ -опроміненого зразка при 25 °С;
- 2) нагрівання зразка від 25 °С до температури T_{ann} ;
- 3) відпал зразка за температури T_{ann} протягом 1 год;
- 4) охолодження зразка до 25 °С;
- 5) реєстрація спектра оптичного пропускання відпаленого зразка при 25 °С;
- 6) нагрівання зразка від 25 °С до температури T_{rej} ;
- 7) охолодження зразка до 25 °С;
- 8) реєстрація спектра оптичного пропускання відновленого зразка при 25 °С.

Параметри температурної обробки ХС системи As_xS_{100-x}

Склад ХС	Товщина, мм	T_g , °С [28]	T_{ann} , °С	T_{rej} , °С
$As_{30}S_{70}$	1.54	152	115	180
$As_{33}S_{67}$	1.53	156	120	190
$As_{36}S_{64}$	1.53	162	130	200
$As_{40}S_{60}$	1.44	194	150	220
$As_{42}S_{58}$	1.50	186	150	220

Цей методологічний підхід ґрунтується на припущенні, що процедура відновлення дозволяє отримати ХС у стані, максимально наближеному до стану щойно синтезованого скла [29], а відпал опроміненних зразків за температури на 30–40 °С нижче T_g викликає їх перехід у більш термодинамічно рівноважний стан [17]. Отже, було отримано ХС у трьох принципово різних станах: (1) γ -опроміненому, (2) відпаленому (термічно-зістареному) і (3) відновленому (свіжоприготованому). Відповідно застосовуючи таку *зворотну хронологію досліджень*, в якості γ -індукованого ефекту розглядалась різниця оптичного пропускання γ -опроміненого та згодом відпаленого або відновленого ХС, а не неопроміненого та γ -опроміненого, як при *прямій хронології досліджень*. Аналогічно у відповідність до ефекту фізичного старіння ставилась різниця оптичного пропускання відпаленого та згодом відновленого ХС, а не свіжоприготованого та згодом відпаленого (*пряма хронологія досліджень*).

Для реалізації описаного методологічного підходу використовувалась спеціально сконструйована температурна пристава до спектрометра, в якій проводили нагрівання та охолодження досліджуваних зразків у атмосфері навколишнього середовища зі швидкістю $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ та точністю задання температури $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температурна обробка проводилась у режимі *in-situ*, який передбачав збереження зразка в тій же позиції відносно зондуючого променя протягом усього циклу дослідження методом оптичної спектроскопії.

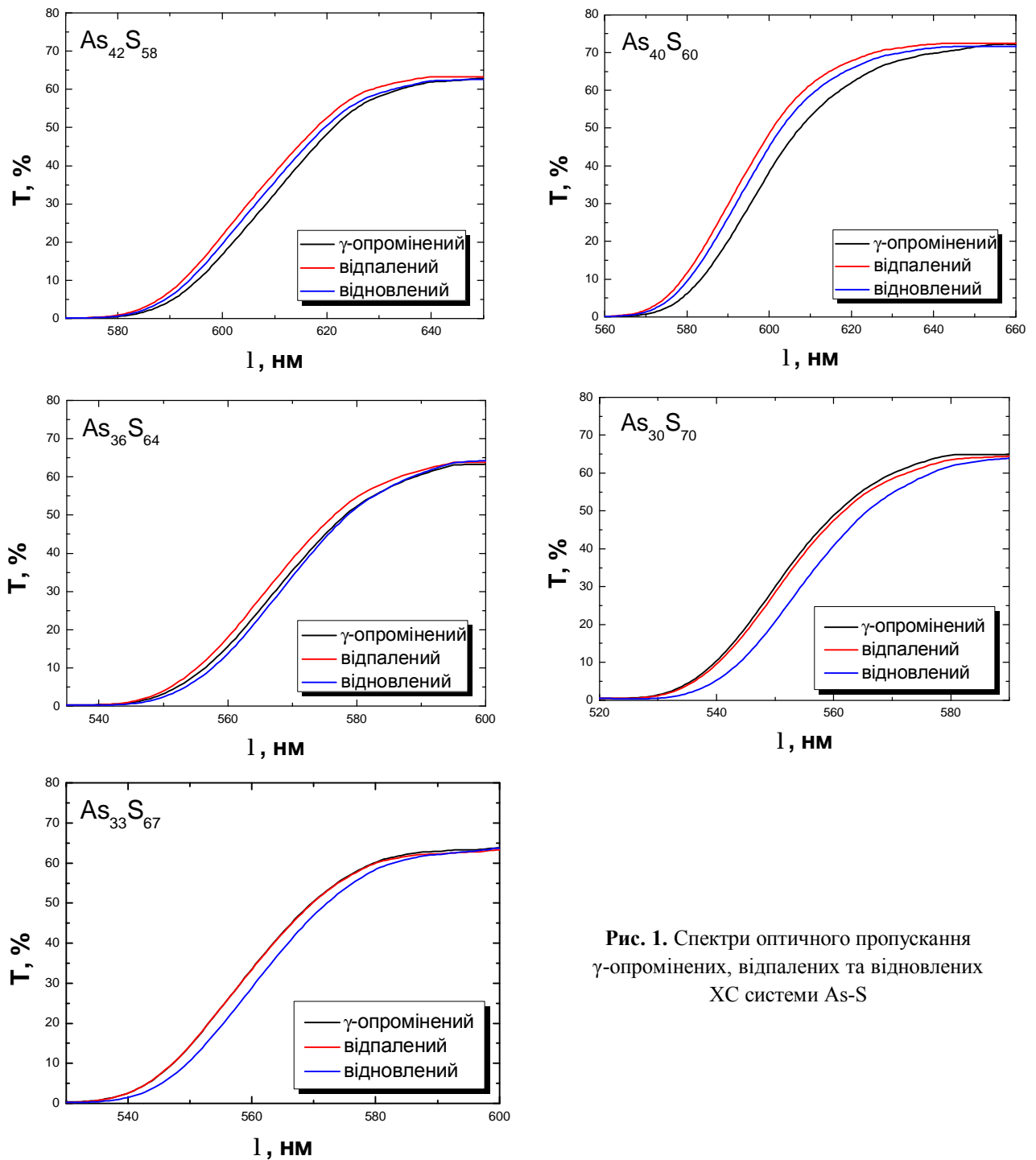


Рис. 1. Спектри оптичного пропускання γ -опромінених, відпалених та відновлених ХС системи As-S

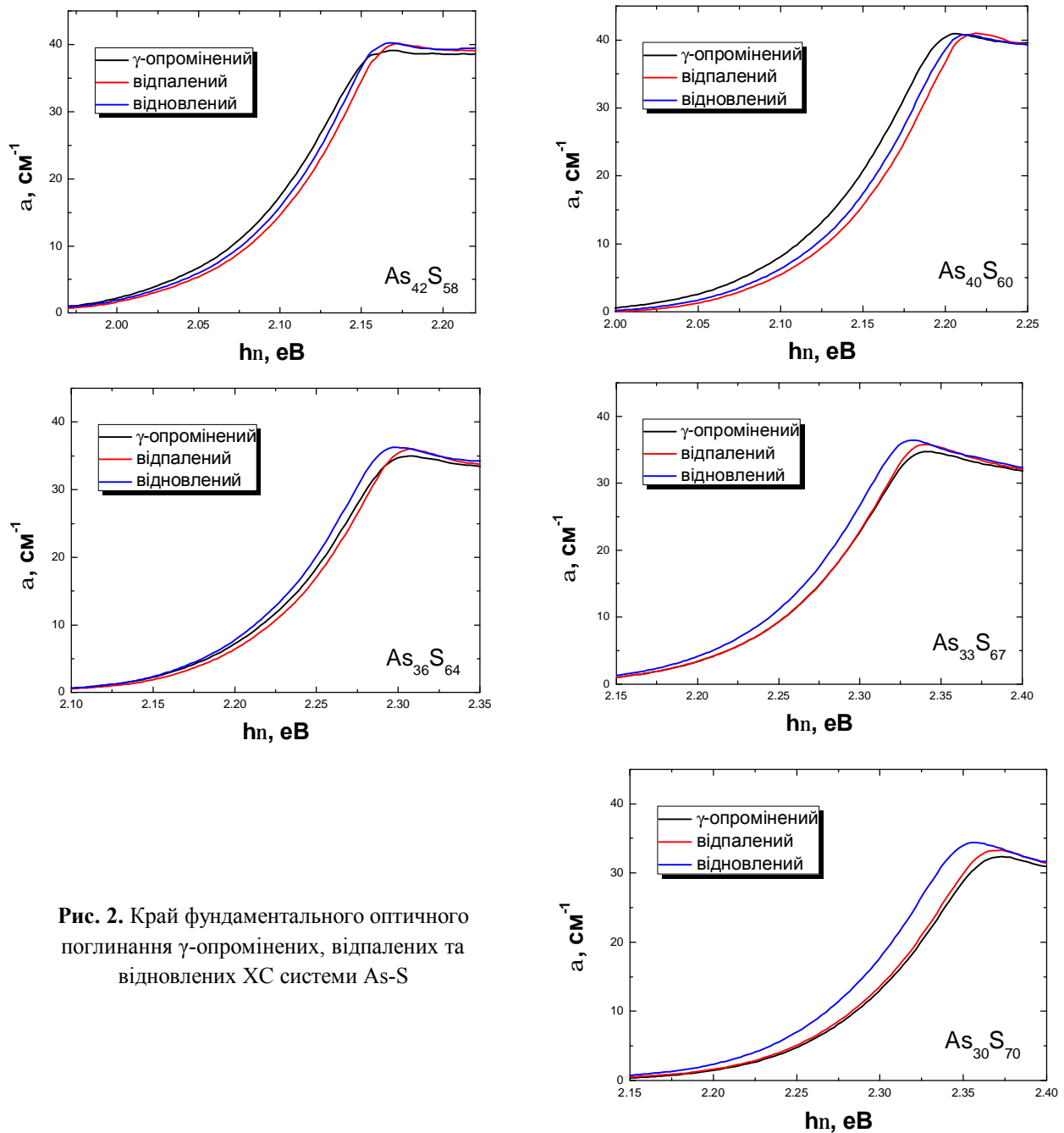


Рис. 2. Край фундаментального оптичного поглинання γ -опромінених, відпалених та відновлених ХС системи As-S

Результати та їх обговорення

Спектри оптичного пропускання $T(\lambda)$ γ -опромінених, відпалених та відновлених ХС системи As-S показані на рис. 1. На рис. 2 показано спектри оптичного поглинання $a(h\nu)$, розраховані зі спектрів пропускання за допомогою програми Parav-2.0 [30], приймаючи, що втрати на відбивання становлять 18 % в усьому діапазоні довжин хвиль. Із цих спектрів можна прямо визначити два ефекти: (i) вплив відпалу на відновлені зразки та (ii) вплив γ -опромінення на відпалені зразки. Окрім того, вважаючи, що загальний ефект γ -опромінення в насиченні не залежить від термічної передісторії зразків, можна виділити ще третій ефект – (iii) вплив γ -опромінення на відновлені зразки ХС. Це припущення виглядає цілком резонним з огляду на те, що кінцевий термодинамічний стан ХС повинен визначатись лише його останньою обробкою, як показано в [31].

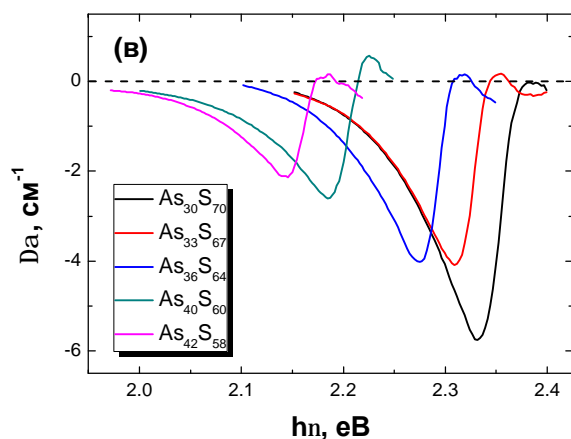
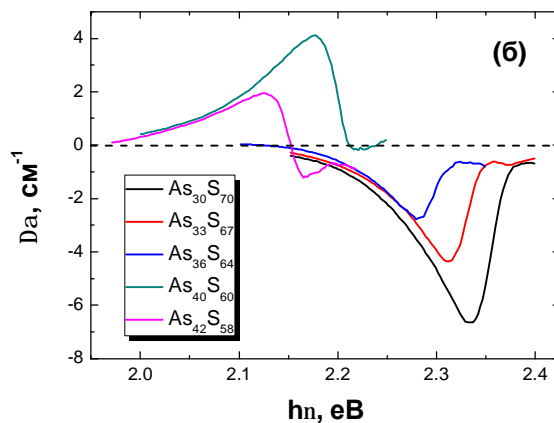
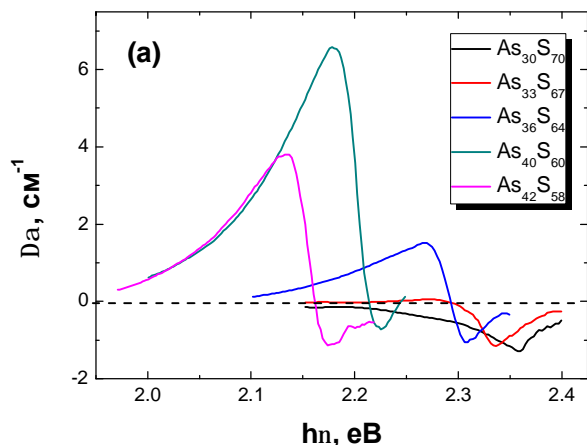


Рис. 3. Різницеві спектри оптичного поглинання між γ -опроміненими і відпаленими (а) або відновленими (б), та між відпаленими і відновленими (в) ХС системи As-S

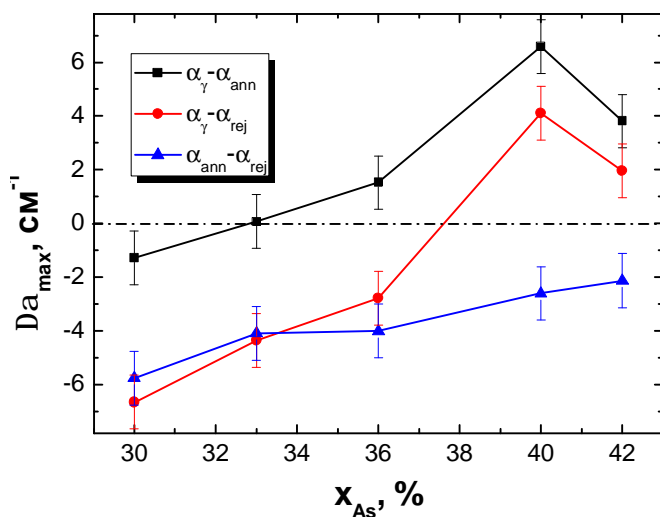


Рис. 4. Максимальні інтенсивності різницевого спектру оптичного поглинання в ХС системи As-S для різних ефектів: чорні квадрати – вплив γ -опромінення на відпалені зразки; червоні круги – вплив γ -опромінення на відновлені зразки; сині трикутники – вплив відпау на відновлені зразки

Для наочності спектральні залежності зазначених ефектів наведені на рис. 3 в якості різницевого спектру оптичного поглинання $\Delta\alpha(h\nu)$ між зразками ХС у відповідних станах. Ефект впливу γ -опромінення на відпалені ХС системи $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ (рис. 3, а) проявляється на різницево-спектрах стехіометричного та близьких до нього зразків ($x = 36, 40, 42$) у вигляді несиметричної дзвоноподібної кривої з чітким максимумом, крутим високоенергетичним та пологим низькоенергетичним краєм. Аналогічний ефект спостерігався раніше в склоподібному трисульфіді миш'яку As_2S_3 , підданому опроміненню різними дозами γ -квантів [17]. Кожна із цих дзвоноподібних кривих характеризується різним значенням максимальної зміни оптичного поглинання $\Delta\alpha_{max}$, як показано на рис. 4. Додатне значення $\Delta\alpha_{max} > 0$ відповідає низькоенергетичному

γ -індукованому зсуву краю фундаментального оптичного поглинання (або, інакше кажучи, *ефекту потемніння*), в той час як від'ємне значення $D\alpha_{max} < 0$ – високоенергетичному зсуву (або *ефекту просвітління*). Важливо зазначити, що відповідні зсуви для відпалених S-збагачених зразків ($x = 30, 33$) не перевищують похибку експериментальних досліджень.

Якщо припущення про ідентичність γ -опроміненого стану для відновленого та відпаленого ХС є правильним, то для відновлених As-збіднених зразків з $x = 30, 33$ і 36 може бути зафіксований чіткий ефект γ -індукованого просвітління зі значеннями $D\alpha_{max} \approx 6.5, 4.5$ і 3 см^{-1} , відповідно (рис. 3, б і рис. 4). В той же час відновлені ХС $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ і $\text{As}_{42}\text{S}_{58}$ демонструють γ -індукований низькоенергетичний зсув краю фундаментального оптичного поглинання, як і у випадку відпалених зразків.

На перший погляд, композиційні особливості γ -індукованих змін для відпалених та відновлених ХС є подібними, відрізняючись лише за амплітудою (див. рис. 4). Дійсно, максимальні γ -індуковані зміни в обох випадках спостерігаються для стехіометричного ХС $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, досягаючи значень близько 6.5 і 4 см^{-1} для відпалених та відновлених зразків, відповідно. При цьому будь-які відхилення від стехіометрії (як до S-, так і As-збагачених складів ХС) призводять до зменшення ефекту γ -індукованого потемніння. Тим не менше, характер спостережуваних змін може істотно залежати від термічної передісторії зразків (рис. 4). Найбільш яскраве підтвердження цьому можна побачити на прикладі γ -опроміненого ХС $\text{As}_{36}\text{S}_{64}$, для якого спостерігається низькоенергетичний зсув краю фундаментального оптичного поглинання після опромінення відпаленого зразка і, навпаки, високоенергетичний – для відновленого. Цікаво, що γ -опромінення не продукує жодних оптичних змін у відпалених ХС $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ і $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$, але викликає істотний ефект просвітління для відпалених зразків даних складів. Отже, можна зробити висновок, що γ -опромінення ХС системи As-S може викликати як низько-, так і високоенергетичний зсув краю фундаментального оптичного поглинання залежно від хімічного складу скла та його термічної передісторії.

Якщо порівнювати спектри оптичного поглинання відновлених та відпалених зразків, то видно, що для усіх складів ХС в результаті відпалу чітко спостерігається ефект просвітління (рис. 2, 3). Величина цього ефекту монотонно наростає із збільшенням вмісту сірки в складі ХС від 2 см^{-1} для $\text{As}_{42}\text{S}_{58}$ до майже 6 см^{-1} для $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ (сині трикутники на рис. 4).

Слід зазначити, що причина різниці позицій краю фундаментального оптичного поглинання відпалених і відновлених зразків (див. рис. 3, в і 4) є очевидною. Відомо, що відпал ХС нижче від температури розм'якшення зазвичай викликає в них перехід у напрямку більш термодинамічно рівноважного стану переохолодженої рідини, відомий як ефект *термічно-індукованого фізичного старіння* [32]. Цей термічно-індукований ефект спостерігається навіть у оптимально-координуваних або “жорстких” ХС, на відміну від природного фізичного старіння, яке притаманне винятково “м'яким” склоформуєчим сіткам [33]. За своєю природою відновлення є протилежним процесом до термічно-індукованого старіння, відновлюючи зістарений зразок до стану, який дуже близький до початкового свіжосинтезованого скла [29]. Відомо, що фізичне старіння спричиняє просвітління ХС, яке проявляється у високоенергетичному зсуві краю фундаментального оптичного поглинання [34]. Власне це і є причиною того, що спектри оптичного поглинання відпалених зразків ХС лежать у більш високоенергетичному діапазоні порівняно із відновленими зразками (рис. 1–4).

Для пояснення спостережуваного γ -індукованого потемніння у відпалених ХС $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ та близьких до нього складів $\text{As}_{42}\text{S}_{58}$ і $\text{As}_{36}\text{S}_{64}$ може бути використана концепція деструкційно-полімеризаційних перетворень (ДПП), яка була розвинута при аналізі фотоіндукованих оптичних ефектів у тонких плівках ХС [17,35]. Такі структурні перетворення ототожнювались із процесами переключення хімічних зв'язків, які включають розрив початкового зв'язка з подальшим утворенням нового. Таким чином, ДПП розглядаються як елементарні акти, необхідні для досягнення нового метастабільного стану ХС. Такі ДПП можуть приводити до формування у сітці скла пар дефектних атомів, які мають аномальні координаційні числа (такими, що не відповідають правилу “8-N” [26]).

Тим не менше, ДПП можуть проявлятися і як бездефектний процес за рахунок попарного переключення двох зв'язків [13]. Важливо наголосити, що в обох випадках продукти ДПП можна легко усунути за рахунок термічного відпалу поблизу температури розм'якшення [11–17].

Отже, як і у випадку стехіометричного скла $As_{40}S_{60}$ [16,17], γ -індуковане потемніння ХС системи As-S (рис. 3) можна зв'язати з переключенням гетерополярних зв'язків As-S в гомополярні As-As. У результаті середня енергетична пов'язаність сітки скла знижується за рахунок різниці енергій розірваного та утвореного зв'язків, які складають 2.12 eV і 1.39 eV, відповідно [36]. Отже, можна припустити, що в результаті γ -опромінення відбувається поява дефектних пар із перекоординованих позитивно-заряджених атомів As_4^+ та недокоординованих негативно-заряджених атомів S_1^- [16,17,37,38]. Відхилення від стехіометрії в сторону As- або S-збагачених складів призводить до зменшення в сітці скла вмісту гетерополярних зв'язків As-S, необхідних для даних ДПП. Через це імовірність означеного вище переключення зв'язків знижується, що пояснює спостереження найбільших за величиною γ -індукованих змін саме в стехіометричному ХС $As_{40}S_{60}$.

Тим не менше, використання лише концепції ДПП не дає змоги пояснити наявність високоенергетичного зсуву краю фундаментального оптичного поглинання (ефекту просвітління) у S-збагачених відновлених ХС системи As-S (див. рис. 3). У такому випадку необхідно взяти до уваги ефект γ -індукованого фізичного старіння [28], який максимально проявляється саме у S-збагачених ХС із "м'якою" структурою за рахунок довгих халькогенових ланцюгів [39]. Як показано методом диференціальної скануючої калориметрії в [28], γ -опромінення ХС системи As_xS_{100-x} з $x < 40$ викликає істотне збільшення в них площі ендотермічного піку в області переходу скло-переохолоджена рідина. Це означає, що структурна сітка цих ХС під впливом γ -випромінювання релаксує в новий термодинамічний стан, ближчий до рівноважного стану переохолодженої рідини. Природа цього явища пов'язана із додатковою можливістю усадки матриці скла під дією γ -опромінення за рахунок переорієнтації великих атомних угруповань [28]. При цьому максимальні зміни, спричинені γ -індукованим фізичним старінням, спостерігаються у S-збагачених ХС та різко зменшуються при наближенні до стехіометричного складу $As_{40}S_{60}$ [28], який описується стійкою до атомної усадки за кімнатної температури оптимально-координованою структурою на основі пов'язаних через спільний кут пірамід $AsS_{3/2}$ [33].

Отже, зафіксовані γ -індуковані зміни в положенні краю фундаментального оптичного поглинання ХС системи As-S можуть бути представлені у вигляді балансу двох незалежних γ -індукованих процесів – переключення ковалентних хімічних зв'язків (із подальшим утворенням заряджених дефектів) і фізичного старіння. При цьому результатом першого процесу є ефект потемніння ХС, а другого – їх просвітління. З погляду композиційного прояву цих процесів, ДПП домінують поблизу стехіометричного складу ХС $As_{40}S_{60}$, а γ -індуковане старіння наростає із збільшенням вмісту S.

Висновки

Дослідження композиційних особливостей γ -індукованих оптичних змін у ХС системи As-S методом *in-situ* оптичної спектроскопії у зворотній хронології показали, що залежно від хімічного складу скла та його термічної передісторії можуть відбуватися явища оптичного потемніння або просвітління, які проявляються у низько- або високоенергетичному зсуві краю фундаментального оптичного поглинання. Зокрема, γ -індуковане потемніння спостерігається у відпалених та близьких до стехіометрії відновлених зразках ХС системи As-S, причому величина ефекту спадає при відхиленні від складу $As_{40}S_{60}$. Показано, що для пояснення цих змін може бути використана концепція ДПП, яка передбачає зміну структури ХС за рахунок переключення гетерополярних

ковалентних хімічних зв'язків As–S на гомополярні As–As. У S-збагачених відновлених ХС в результаті γ -опромінення зафіксовано оптичне просвітління, яке віднесено до γ -індукованого фізичного старіння. Різниця у положенні краю фундаментального оптичного поглинання відпалених та відновлених зразків підтверджує це припущення, демонструючи появу просвітління за рахунок термічно-індукованого фізичного старіння. Отже, γ -індуковані зміни в положенні краю фундаментального оптичного поглинання можна розглядати як баланс двох незалежних γ -індукованих процесів – переключення ковалентних хімічних зв'язків (із подальшим утворенням заряджених дефектів) і фізичного старіння.

- [1] Sanghera J.S., Aggarwal I.D. // *J. Non-Cryst. Solids*. **256-257** (1999) 6-16.
- [2] Bureau B., Zhang X.H., Smektala F., Adam J.-L., Troles J., Ma H., Boussard-Pledel C., Lucas J., Lucas P., Le Coq D., Riley M.R., Simmons J.H. // *J. Non-Cryst. Solids*. **345&346** (2004) 276-283.
- [3] Zakery A., Elliott S.R. *Optical non-linearities in chalcogenide glasses and their applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [4] Zhang X., Bureau B., Lucas P., Boussard-Pledel C., Lucas // *J. Chem. Eur. J.* **14** (2008) 432-442.
- [5] Houizot P., Boussard-Pledel C., Faber A.J., Cheng L.K., Bureau B., Van Nijnatten P.A., Gielesen W.L.M., Pereira do Carmo J., Lucas // *J. Optics Express*. **15**, № 19 (2007) 12529-12538.
- [6] Bureau B., Maurugeon S., Charpentier F., Adam J.-L., Boussard-Pledel C., Zhang X.-H. // *Fiber and Integrated Optics*. **28**, № 1 (2009) 65-80.
- [7] Danto S., Houizot P., Boussard-Pledel C., Zhang X.-H., Smektala F., Lucas // *J. Advanced Functional Materials*. **16**, № 14 (2006) 1847-1852.
- [8] Eggleton B.J. // *Optics Express* **18** (2010) 26632-26634.
- [9] Eggleton B.J., Luther-Davies B., Richardson K. // *Nature Photonics* **5** (2011) 141-148.
- [10] Schultz-Sellack C. // *Ann. Phys. Chem.* 139 (1970) 182.
- [11] Tanaka K. // *Solid State Commun.* 28 (1978) 541-545.
- [12] Tanaka K. // *J. Non-Cryst. Solids*. 35-36 (1980) 1023-1034.
- [13] Frumar M., Firth A.P., Owen A.E. // *J. Non-Cryst. Solids*. 59&60 (1983) 921-924.
- [14] Shimakawa K., Kolobov A., Elliott S.R. // *Advanced in Physics* 44 (1995) 475-588.
- [15] Шпотьук О.И., Корнелюк В.Н., Ясковец И.И. // *Ж. прикл. спектр.* 52 (1990) 602-606.
- [16] Shpotyuk O.I. // *Opto-Electronics Rev.* 11 (2003) 19-25.
- [17] Shpotyuk O.I. *Radiation-induced effects in chalcogenide vitreous semiconductors* / in book: *Semiconductors and Semimetals*, R. Fairman and B. Ushkov, eds. / Elsevier Academic Press, Amsterdam, Boston, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 2004.
- [18] Tanaka K., Ohtsuka Y. // *Thin Solid Films* 57 (1979) 59-64.
- [19] Shimakawa K., Inami S., Kato T., Elliott S.R. // *Phys. Rev. B*. 46 (1992) 10062-1-8.
- [20] Zakery A., Ewen P.J.S., Owen A.E. // *J. Non-Cryst. Solids*. 198-200 (1996) 769-773.
- [21] Stronski A., Vlcek M., Sklenar A. // *Semicond. Phys. Quantum Electronics & Optoelectr.* 3 (2000) 394-399.
- [22] Petkov K. // *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 4 (2002) 611-629.
- [23] Dikova J. // *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 7 (2005) 2945-2952.
- [24] Shpotyuk Ya., Shpotyuk M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 377 (2013) 46-48.
- [25] Tsuchihashi S., Kawamoto Y. // *J. Non-Cryst. Solids*. 5 (1971) 286-305.
- [26] Фельц А. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* / М.: Мир, 1986.
- [27] Борисова З.У. *Химия стеклообразных полупроводников.* – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1972.
- [28] Golovchak R., Shpotyuk O., Kozdras A., Riley B., Sundaram S., McCloy J. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 103 (2011) P. 213-218.
- [29] Saiter J.M. // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 3 (2001) P. 685-694.
- [30] Ganjoo A., Golovchak R. // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (2008) 1328-1332.
- [31] Averianov V.L., Kolobov A.V., Kolomiets B.T., Lyubin V.M. *Phys. Stat. Solidi A*. 57 (1980) 81-88.

- [32] Golovchak R., Kozdras A., Shpotyuk O., Gorecki Cz., Kovalskiy A., Jain H. *Phys. Lett. A.* 375 (2011) 3032-3036.
- [33] Thorpe M.F., Jacobs D.J., Chubynsky M.V., Phillips J.C. // *J. Non-Cryst. Solids.* 266-269 (2000) 859-866.
- [34] Golovchak R., Kozdras A., Shpotyuk O. // *J. Non-Cryst. Solids.* 356 (2010) 1149-1152.
- [35] Gurevich S.B., Ilyashenko N.N., Kolomiets B.T., Lyubin V.M., Shilo V.P. // *Phys. Stat. Solidi A.* 26 (1974) K127-K130.
- [36] Pauling L. *The nature of the chemical bond* / Oxford: Oxford and IBH New Dehli, 1967.
- [37] Tichy L., Vidourek A., Nagels P., Callaerts R., Ticha H. // *Opt. Mater.* 10 (1998) 117-128.
- [38] Shpotyuk O., Filipecki J., Shpotyuk M. // *Phys. Stat. Solidi C.* 10, № 1 (2013) 125-128.
- [39] Golovchak R., Shpotyuk O., McCloy J.S., Riley B., Windish C.F., Sundaram S.K., Kovalskiy A., Jain H. // *Phil. Mag.* 90, № 3-4 (2010) 4489-450.

INFLUENCE OF γ -IRRADIATION ON THE FUNDAMENTAL OPTICAL ABSORPTION EDGE IN CHALCOGENIDE GLASSES OF As-S SYSTEM

M. V. Shpotyuk

¹Lviv Polytechnic National University,

²Scientific Research Company "Carat"

© *Shpotyuk M. V.*, 2014

Influence of γ -irradiation on the position of fundamental optical absorption edge is studied for chalcogenide glasses of the binary As-S system. It is shown that both optical darkening and bleaching effects could be observed in dependence on the glass composition and thermal prehistory of the specimens. These phenomena are explained in terms of destruction-polymerization transformations and physical ageing, respectively.

Key words: chalcogenide glass, γ -irradiation, fundamental optical absorption edge, destruction-polymerization transformations, physical ageing.