

УДК 548.24; 539.24

**Л.О. Василечко, С.В. Фадеєв, Н.В. Ред'ко, М. Берковський\***

*Національний університет “Львівська політехніка”,*

*кафедра напівпровідникової електроніки*

*\* Інститут Фізики Польської Академії Наук*

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $\text{SmGaO}_3$

## ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Nd}_{1-x}\text{RE}_x\text{GaO}_3$ ( $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}$ )

© Василечко Л.О., Фадеєв С.В., Ред'ко Н.В., Берковський М., 2002

**L.O. Vasylechko, S.V. Fadeev, N. Red'ko, M. Berkowski**

## CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{SmGaO}_3$

## AND $\text{Nd}_{1-x}\text{RE}_x\text{GaO}_3$ ( $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}$ ) SOLID SOLUTIONS.

© Vasylechko L.O., Fadeev S.V., Red'ko N. V., Berkowski M., 2002

Кристалічна структура  $\text{SmGaO}_3$  та твердих розчинів  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ ) і  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$  ( $x = 0,25; 0,5$ ) досліджена методом рентгенівської порошкової дифракції. При кімнатній температурі досліджені кристали мають ромбічно-деформовану перовскитну структуру типу  $\text{GdFeO}_3$  (просторова група  $Pbnm$ ,  $Z = 4$ ). Ізовалентне заміщення в ряду  $\text{Sm} - \text{Nd} - \text{Pr}$  веде до зростання середнього радіуса RE-катіонів, і в результаті до закономірного зростання об'єму елементарної комірки та зменшення деформації перовскитної структури.

Crystal structures of  $\text{SmGaO}_3$  and  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ ), and  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$  ( $x = 0,25; 0,5$ ) solid solutions has been studied by means of X-ray powder diffraction technique. The crystals investigated belong to orthorhombically distorted perovskite-like structure of  $\text{GdFeO}_3$ -type (space group  $Pbnm$ ,  $Z = 4$ ) at room temperature. Isovalence substitution in the series  $\text{Sm} - \text{Nd} - \text{Pr}$  led to increasing of the average ionic radii of RE-cations, and, consequently, to naturally rising of the cell volume and decreasing of the perovskite structure deformation.

**Вступ.** Кристали рідкісноземельних галатів з перовськітоподібною структурою є важливими функціональними матеріалами електронної техніки, що використовуються як підкладкові матеріали для епітаксії плівок ВТНП та сполук із гігантським магніто-резистивним ефектом [1–4], а також шарів нітриду Галію [5–6]. Основним критерієм для вибору кристала-підкладки для епітаксії є близькість значень періодів елементарних комірок та коефіцієнтів термічного розширення для матеріалу підкладки та епітаксійного шару. За цими параметрами, а також чудовими діелектричними властивостями (низькі значення діелектричної проникливості ( $\epsilon$ ) та тангенса кута діелектричних втрат ( $\operatorname{tg}\delta$ )), одним із найперспективніших підкладкових матеріалів є галат неодиму  $\text{NdGaO}_3$ . Використовуючи ізовалентне заміщення атомів неодиму в структурі  $\text{NdGaO}_3$  катіонами інших РЗЕ, можна цілеспрямовано впливати на структурні параметри цих кристалів, таким чином ще більше розширяючи сферу їх можливого використання.

Ця робота є продовженням систематичних досліджень кристалів рідкісноземельних галатів з перовськітоподібними структурами [7–10], в ній розглядаються

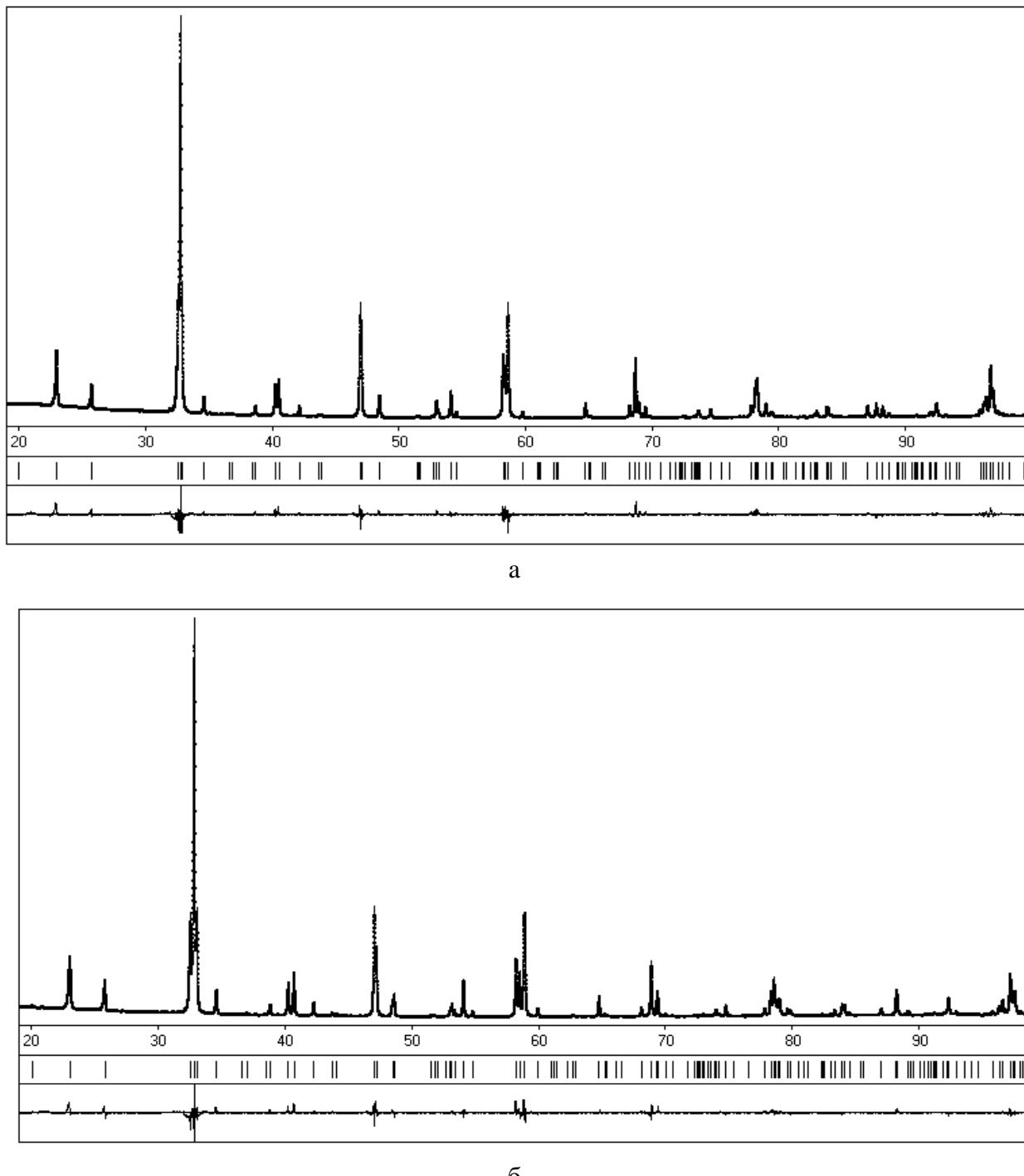
структурні особливості твердих розчинів, що утворюються в системах  $\text{NdGaO}_3$  –  $\text{PrGaO}_3$  та  $\text{NdGaO}_3$  –  $\text{SmGaO}_3$ .

**Методика експерименту.** Зразки для досліджень – монокристали твердих розчинів  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ ) та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$  ( $x = 0,25; 0,5$ ) – були вирощені методом безтигельної зонної плавки [12]. Полікристалічний зразок номінального складу  $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  був одержаний електродуговою плавкою керамічного матеріалу згідно з методикою, описаною в [11]. Дослідження кристалічної структури твердих розчинів проводилось методом порошкової дифракції (дифрактометр ДРОН-3.0, Су  $\text{K}_\alpha$  – випромінювання,  $\theta/2\theta$ -сканування в діапазоні кутів  $2\theta$  19–140° з кроком 0,02° і часом експозиції 10 с). Уточнення кристалічної структури проводилось повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою пакета програм WinCSD [13]. Уточнювались періоди елементарних комірок, атомні координати та константи теплових коливань (в анізотропному наближенні для атомів РЗЕ та в ізотропному – для атомів галію та кисню). Як початкові координати при уточненні структур були вибрані положення атомів в структурі  $\text{NdGaO}_3$ , одержані методом монокристала [14].

**Експериментальні результати та їх обговорення.** Аналіз порошкових дифрактограм зразків  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ ) показав, що всі ці кристали є однофазними зразками з ромбічно деформованою первовськітоподібною структурою типу  $\text{GdFeO}_3$ . Уточнення кристалічних структур твердих розчинів повнопрофільним методом Рітвельда виявило добре збігання між експериментальними та розрахованими дифракційними профілями (рис. 1) і привело до заключних координатних та теплових параметрів атомів, поданих у табл. 1. Кристали  $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{GaO}_3$  та  $\text{Nd}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{GaO}_3$  також виявилися однофазними зразками, що кристалізуються в структурному типі  $\text{GdFeO}_3$ . Однак дифракційна картина зразка номінального складу  $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  виявилась значно складнішою. Згідно з літературними даними [15–17], ортогалати РЗЕ із іонними радіусами, меншими від неодиму (Sm – Lu), не можуть бути отримані методами твердофазного синтезу. Ці первовськіти можна одержати або розкладом відповідних гранатових фаз при високих тисках і температурах (45 кБар, 1000 °C), використовуючи розплав  $\text{NaOH}$  [17], або перегрівом розплаву 0,5  $\text{RE}_2\text{O}_3$  – 0,5  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE} = \text{Sm} – \text{Er}$ ) [18]. Тим не менше, використовуючи метод електродугової плавки попередньо відпаленої при 1000 °C еквімолярної суміші оксидів  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , нам вдалось отримати зразок із порівняно високим вмістом первовськітної фази (~ 57 мас. %). Крім рефлексів  $\text{SmGaO}_3$ , на дифрактограмі зразка були присутні також піки гранатової фази  $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (~ 27 мас. %) та сполуки  $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  (~ 16 мас. %). Отримані значення періодів елементарних комірок для  $\text{SmGaO}_3$  та  $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  добре узгоджувалися із літературними даними для цих сполук [16, 17, 19], тоді як для гранатової фази було виявлене суттєве збільшення параметра кубічної гратки ( $a = 12,512(2)$  Å) порівняно із даними для  $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $a = 12,434$  Å). Таке зростання періоду кристалічної гратки гранатової фази можна пояснити частковим заміщенням атомів галію, розміщених в октаедрических позиціях, атомами самарію, які мають значно більший іонний радіус (згідно з [20],  $r(\text{Ga}^{3+}) = 0,62$  Å,  $r(\text{Sm}^{3+}) = 0,96$  Å). Про наявність області гомогенності гранатової фази в системі  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  –  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  раніше повідомлялось в роботі [16]; при цьому параметр елементарної кубічної комірки змінювався в межах 12,43 Å – 13,50 Å.

Порівняно високий вміст первовськітної фази в зразку  $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  дозволив нам не тільки встановити періоди елементарної комірки, а й провести уточнення координат атомів в структурі  $\text{SmGaO}_3$ , використовуючи повнопрофільний метод Рітвельда. Перед уточненням

структурі рефлекси інших фаз були видалені з експериментальної дифрактограми за допомогою програми PROFAN. Одержані значення структурних параметрів для  $\text{SmGaO}_3$  наведені в табл. 1 та 2. Незважаючи на порівняно високі значення  $R$ -факторів, періоди елементарних комірок та міжатомні віддалі, пораховані на основі уточнених координат атомів в структурі  $\text{SmGaO}_3$ , добре вписуються в загальні залежності, що спостерігаються в ряду структур  $\text{SmGaO}_3 - \text{NdGaO}_3 - \text{PrGaO}_3$  (рис. 2, *a–e*).



*Рис. 1. Експериментальна, теоретична дифрактограми та різницевий профіль  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{GaO}_3$  та  $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{GaO}_3$*

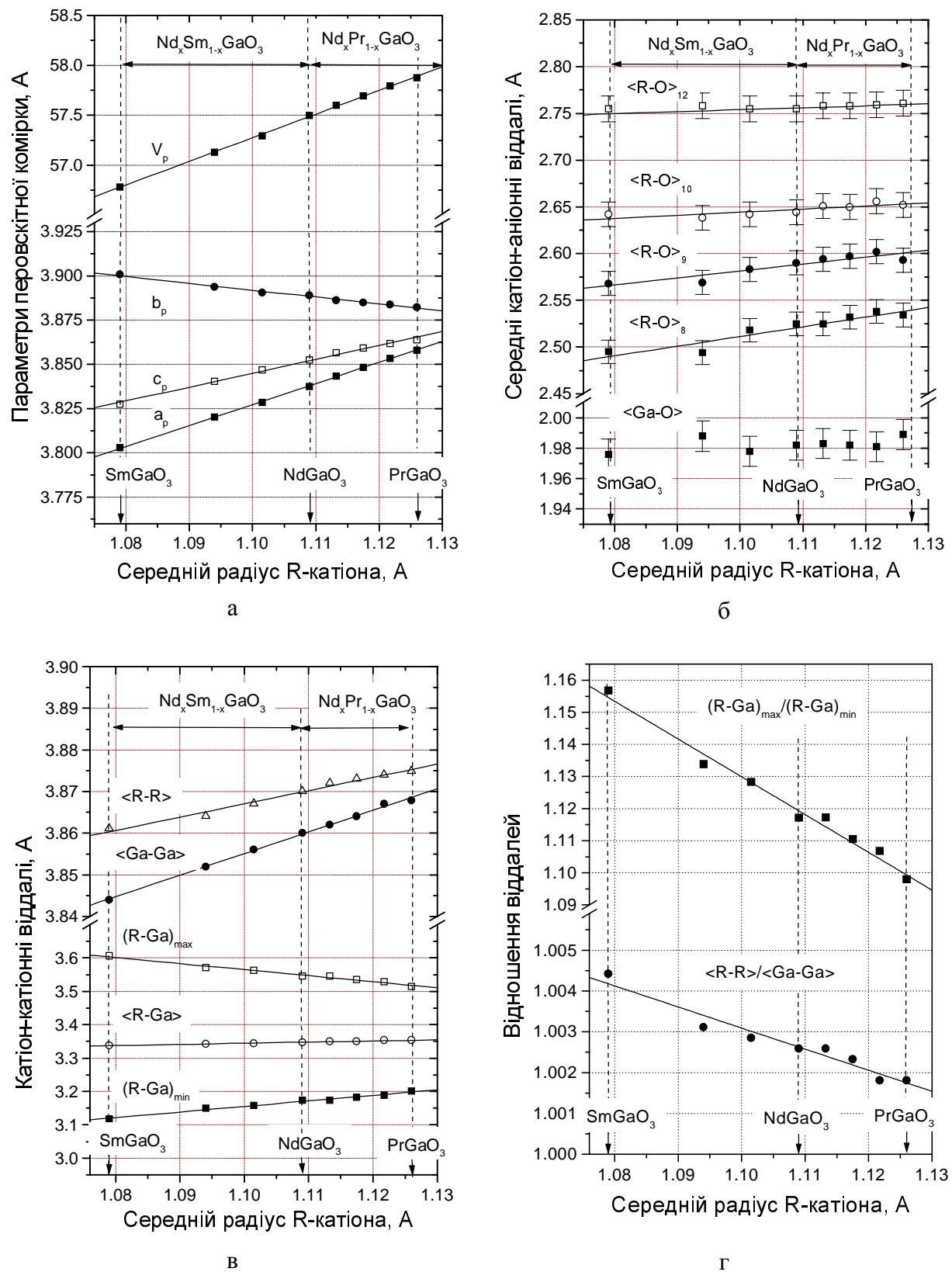


Рис. 2. Параметри елементарної комірки, середні катіон-аніонні і катіон-катіонні віддалі та їх співвідношення в структурах  $\text{SmGaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$  залежно від радіуса R – катіона

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики  $\text{SmGaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$ 

Атоми	Параметри	$\text{SmGaO}_3$	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$		$\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$		
			0,25	0,5	0,25	0,5	0,75
$\text{Nd}(\text{Sm}, \text{Pr})$ $(x y \frac{1}{4})$	$a$ (Å)	5.37809(5)	5.41432(3)	5.40273(6)	5.43538(3)	5.44260(3)	5.44952(4)
	$b$ (Å)	5.51661(6)	5.50183(3)	5.50661(5)	5.49590(3)	5.49397(3)	5.49245(4)
	$c$ (Å)	7.65501(8)	7.69379(4)	7.68118(8)	7.71310(4)	7.71809(5)	7.72349(7)
	$V$ (Å)	227.115(7)	229.188(4)	228.521(7)	230.408(4)	230.782(4)	231.174(6)
	$x$	-0.0131(3)	-0.0106(2)	-0.0107(3)	-0.0087(2)	-0.0087(2)	-0.0073(3)
	$y$	0.0498(2)	0.0450(1)	0.0467(2)	0.0414(1)	0.0392(1)	0.0379(1)
	$B$ (eq) <sup>a</sup>	0.87(3)	0.34(2)	0.48(3)	0.52(2)	0.32(2)	0.29(2)*
	$B_{11}$	0.86(3)	0.31(3)	0.65(5)	0.44(4)	0.35(3)	0.17(4)
	$B_{22}$	0.86(3)	0.30(3)	0.41(4)	0.57(3)	0.29(3)	0.33(3)
	$B_{33}$	0.88(3)	0.39(4)	0.39(4)	0.56(4)	0.24(4)	0.28(4)
$\text{Ga}$ $(1/2 0 0)$	$B_{12}$	0.52(6)	0.05(5)	-0.06(8)	-0.05(6)	0.01(6)	-0.06(6)
	$B_{13}, B_{23}$	0	0	0	0	0	0
$\text{O1}$ $(x y \frac{1}{4})$	$B$ (eq) <sup>a</sup>	1.66(5)	0.96(5)	0.55(4)	0.89(5)	0.64(3)	0.58(3)*
$\text{O2}$ $(x y z)$	$x$	0.101(2)	0.0794(13)	0.094(3)	0.0860(15)	0.0796(15)	0.074(2)
	$y$	0.448(2)	0.4755(12)	0.463(3)	0.4771(13)	0.4793(13)	0.471(2)
	$B$ (eq) <sup>a</sup>	1.078	0.235	1.4(3)	0.425	0.760	0.453
	$x$	-0.318(2)	-0.2878(11)	-0.292(2)	-0.2866(12)	-	-0.272(2)
	$y$	0.277(2)	0.2811(11)	0.287(2)	0.2801(12)	0.2837(13)	0.279(2)
	$z$	0.0349(13)	0.0457(7)	0.0488(15)	0.0451(8)	0.0443(8)	0.0498(9)
	$B$ (eq) <sup>a</sup>	1.078	0.235	0.6(2)	0.425	0.760	0.453
	$R_I$	0.1403	0.0782	0.0826	0.0732	0.0769	0.0808
	$R_P$	0.2102	0.1231	0.1664	0.1229	0.1216	0.1455

<sup>a</sup>  $B(\text{eq}) = 1/3[B_{11}(a^*)^2 a^2 + \dots + 2B_{23}b^*c^*bc \cos\alpha]$

Таблиця 2

Міжатомні віддалі в структурах  $\text{SmGaO}_3$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$ 

	$\text{SmGaO}_3$	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$		$\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$		
		0.25	0.5	0.25	0.5	0.75
1	2	3	4	5	6	7
R-O1	2.321(14)	2.366(7)	2.31(2)	2.388(10)	2.359(8)	2.324(8)
R-2O2	2.450(12)	2.402(6)	2.363(12)	2.421(8)	2.394(7)	2.408(7)
R-O1	2.323(15)	2.418(7)	2.36(2)	2.421(9)	2.465(7)	2.449(7)
R-2O2	2.554(12)	2.532(6)	2.561(12)	2.495(8)	2.572(7)	2.550(7)
R-2O2	2.654(12)	2.747(6)	2.717(12)	2.832(8)	2.751(7)	2.757(6)
R-O1	3.15(2)	3.103(7)	3.17(12)	3.111(10)	3.113(7)	3.144(7)
R-2O2	3.320(12)	3.317(6)	3.357(12)	3.272(8)	3.300(7)	3.298(7)
R-O1	3.312(14)	3.171(7)	3.26(2)	3.144(8)	3.125(8)	3.158(8)
$\langle R-O \rangle_{12}$	<b>2.755</b>	<b>2.755</b>	<b>2.758</b>	<b>2.758</b>	<b>2.758</b>	<b>2.759</b>
Ga-2O2	1.903(12)	1.958(6)	1.982(12)	1.952(9)	1.973(7)	1.958(7)
Ga-2O2	1.986(4)	1.976(2)	1.989(5)	2.012(9)	1.981(2)	1.988(2)
Ga-2O1	2.040(11)	2.001(6)	1.994(12)	1.979(2)	1.991(7)	2.002(7)
$\langle Ga-O \rangle$	<b>1.976</b>	<b>1.978</b>	<b>1.988</b>	<b>1.983</b>	<b>1.982</b>	<b>1.981</b>

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
R-2Ga	3.118(1)	3.1576(5)	3.151(12)	3.1891(5)	3.1836(5)	3.1738(4)
R-2Ga	3.259(2)	3.2835(8)	3.276(3)	3.314(1)	3.3044(9)	3.3019(9)
R-2Ga	3.370(2)	3.3770(8)	3.373(3)	3.379(1)	3.3816(9)	3.3784(9)
R-2Ga	3.607(1)	3.5628(5)	3.569(2)	3.5298(5)	3.5355(5)	3.5460(5)
<b>&lt;R-Ga&gt;</b>	<b>3.338</b>	<b>3.345</b>	<b>3.342</b>	<b>3.350</b>	<b>3.351</b>	<b>3.353</b>
(R-Ga) <sub>max</sub> / (R-Ga) <sub>min</sub>	1.15683	1.1283	1.13265	1.11727	1.11054	1.10683
R-2R	3.758(3)	3.780(1)	3.774(4)	3.813(2)	3.801(1)	3.799(1)
R-2R	3.8763(3)	3.8803(1)	3.8767(4)	3.8850(1)	3.8841(1)	3.8844(1)
R-2R	3.949(3)	3.941(1)	3.942(4)	3.925(2)	3.934(1)	3.932(1)
<b>&lt;R-R&gt;</b>	<b>3.861</b>	<b>3.867</b>	<b>3.864</b>	<b>3.872</b>	<b>3.873</b>	<b>3.874</b>
Ga-2Ga	3.8276(1)	3.847	3.8405(1)	3.8618(1)	3.859	3.857
Ga-4Ga	3.8524(1)	3.860	3.8572(1)	3.869	3.867	3.865
<b>&lt;Ga-Ga&gt;</b>	<b>3.844</b>	<b>3.856</b>	<b>3.852</b>	<b>3.862</b>	<b>3.864</b>	<b>3.867</b>
<R-R>/ <Ga-Ga>	1.00442	1.002853	1.003115	1.002589	1.002329	1.001810
O1-ZO2	2.591(15)	2.751(8)	2.737(15)	2.657(12)	2.766(10)	2.767(8)
O1-ZO2	2.792(15)	2.772(7)	2.77(2)	2.821(9)	2.788(8)	2.788(9)
O1-ZO2	2.90(2)	2.791(8)	2.86(2)	2.823(11)	2.803(9)	2.814(9)
O1-ZO2	2.90(2)	2.871(7)	2.88(2)	2.898(9)	2.851(8)	2.855(8)
O2-ZO2	2.753(15)	2.781(9)	2.79(2)	2.756(12)	2.776(10)	2.777(9)
O2-ZO2	2.83(2)	2.818(9)	2.83(2)	2.849(14)	2.830(10)	2.825(9)
<b>&lt;O-O&gt;</b>	<b>2.794</b>	<b>2.797</b>	<b>2.811</b>	<b>2.801</b>	<b>2.802</b>	<b>2.804</b>

На рис. 2, а показано вплив середнього іонного радіуса РЗЕ на зміну параметрів кристалічних граток сполук  $\text{REGaO}_3$ . Для зручності порівняння на графіку наведені параметри первовськітної псевдокомірки, які пов'язані із періодами орторомбічної елементарної комірки такими співвідношеннями:  $a_p = a_o/\sqrt{2}$ ,  $b_p = b_o / \sqrt{2}$ ,  $c_p = c_o / 2$ ,  $V_p = a_p \cdot b_p \cdot c_p$ . Як видно з рис. 2, збільшення середнього іонного радіуса РЗЕ веде до зростання значень періодів  $a$  і  $b$  та одночасного зменшення параметра  $b$ . При цьому об'єм елементарної комірки твердого розчину закономірно зростає згідно із правилом Вегарда. З отриманих даних, а також результатів, наведених у роботі [12], можна зробити висновок, що в системі  $\text{NdGaO}_3 - \text{SmGaO}_3$  область існування твердого розчину обмежується вмістом 75–80 мол. % самарію, тоді як в системі  $\text{PrGaO}_3 - \text{NdGaO}_3$  твердий розчин заміщення існує в повному концентраційному інтервалі.

Аналіз міжатомних віддалей в досліджених структурах показує, що збільшення середнього іонного радіуса РЗЕ веде до зростання середніх катіон-аніонних віддалей  $\langle R-O \rangle$ , розрахованих для координаційних чисел (КЧ) 8, 9 та 10, тоді як середні віддалі  $\langle RO \rangle_{12}$  та  $\langle Ga-O \rangle_6$  практично не змінюються (рис. 2, б). Середні катіон-катіонні віддалі  $\langle R-Ga \rangle$ ,  $\langle R-R \rangle$  та  $\langle Ga-Ga \rangle$  (рис. 2, в) також зростають із збільшенням середнього іонного радіуса РЗЕ. Кристалохімічний аналіз отриманих результатів показує, що ромбічна деформація структури твердого розчину зменшується із збільшенням середнього радіуса R-катіона. Як видно з рис. 2, г, співвідношення катіон-катіонних віддалей  $(R-R)_{\text{max}}/(R-Ga)_{\text{min}}$  та  $\langle R-R \rangle / \langle Ga-Ga \rangle$ , які можуть бути використані для оцінки ступеня ромбічної деформації первовськітної структури [21], лінійно спадають із збільшенням середнього радіуса R-катіона.

**Висновки.** Проведені дослідження кристалічних структур галату самарію  $\text{SmGaO}_3$  та твердих розчинів  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ ) та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$  ( $x = 0,25; 0,5$ ) показали, що досліджені кристали мають ромбічно-деформовану перовськітну структуру типу  $\text{GdFeO}_3$  (просторова група  $Pbnm$ ,  $Z = 4$ ). Ізовалентне заміщення в ряду  $\text{Sm} - \text{Nd} - \text{Pr}$  веде до зростання середнього радіуса RE-катіонів і в результаті до закономірного зростання об'єму елементарної комірки та зменшення деформації перовськітної структури.

Неперервний твердий розчин заміщення існує в псевдобінарній системі  $\text{PrGaO}_3 - \text{NdGaO}_3$ , тоді як в системі  $\text{NdGaO}_3 - \text{SmGaO}_3$  область існування твердого розчину обмежується вмістом самарію 75–80 мол. %.

*Робота виконана в рамках проекту 2M/1856-97 Міністерства освіти та науки України та при підтримці Польського Комітету Наукових Досліджень (Grant N 7 T08A 00520). Н. Редько вдячна за підтримку DAAD (Leonhard-Euler program).*

1. Berkowski M., Fink-Finowicki J., Piekarczyk W., Perhuc L., Mazur K., Sass J., Vasylechko L., Savytskii D. // Proc. SPIE. – 1999. – **3724**. – C. 2–9.
2. Berkowski M., Fink-Finowicki J., Piekarczyk W., Perhuc L., Byzhevski P., Vasylechko L., Savytskii D., Mazur K., Sass J., Kowalska E., Kapusniak J. // J. Cryst. Growth. – 2000. – **209**. – C. 75–80.
3. Sandstrom R.L., Giess E.A., Gallaher W.J., Segmuller A., Cooper E.I., Chisholm M.F., Gupta A., Shinde S., Laibowitz R.B. // Appl. Phys. Lett. – 1988. – **53**. – C. 1874.
4. Kebin L., Zhenzhong Q., Xsjun L., Jingsheng Z., Yuheng Z. // Thin Solid Films. – 1997. – **304**(1–2). – C. 386.
5. Okazaki H., Arakawa A., Asahi T., Oda O., Aiki K. // Solid-State Electron. – 1997. – **41**(2). – C. 263.
6. Huang P., Petric A. // J. Electrochem. Soc. – 1996. – **143**(5). – C. 1644–1648.
7. Vasylechko L., Matkovski A., Suchocki A., Savytskii D., Syvorotka I. // J. Alloys Compd. – 2000. – **303–304**. – C. 454–464.
8. Vasylechko L., Berkowski M., Matkovski A., Piekarczyk W., Savytskii D. // J. Alloys Compd. – 2000. – **300–301**. – C. 471–474.
9. Berkowski M., Fink-Finowicki J., Byzhevski P., Diduszko R., Kowalska E., Aleksyko R., Piekarczyk W., Vasylechko L., Savytskii D., Perhuc L., Kapusniak J. // J. Cryst. Growth. – 2001. – **222**. – C. 194–201.
10. Vasylechko L., Niewa R., Borrman H., Knapp M., Savytskii D., Matkovski A., Berkowski M., Bismayer U., Berkowski M. // Solid State Ionics. – 2001. – **143**. – C. 219–227.
11. Василечко Л.О., Редько Н.А., Савицький Д.І., Фадеєв С.В. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 401. – C. 57–62.
12. Aleksyko R., Berkowski M., Byzhevski P., Dabrowski B., Diduszko R., Fink-Finowicki J., Vasylechko L. // Cryst. Res. Technol. – 2001. – **36**. (8–10). – C. 789–800.
13. Akselrud L.G., Gryn Yu.N., Zavalij P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamentsky V.K. // Collected Abstracts of the 12<sup>th</sup> Eur. Crystallogr. Meetiting. – Moscow, Russia. June 1989. – C. 155.
14. Vasylechko L., Akselrud L., Morgenroth W., Bismayer U., Matkovskii A., Savyskii D. // J. Alloys Compd. – 2000. – **297**. – C. 46–52.
15. Schneider S.J., Roth R.S., Waring J.L. // J. Res. Natl. Bur. Stand. – A. Physics and Chemistry. – 1961. – **65A**.(4). – C. 345–374.

16. Nicolas J., Coutures J., Coutures J.P., Boudot B. // *J. Sol. St. Chem.* – 1984. – 52. – C. 101–113.
17. Marezio A., Remeika J.P., Dernier P.D. // *Inorg. Chem.* – 1968. – 7. – C. 1337.
18. Geller S., Curlander P.J., Ruse G.F. // *Mater. Res. Bull.* – 1974. – 9. – C. 637–644.
19. Yamane H., Ogawara K., Omori M., Hirai T. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1995. – 78(91). – C. 2385–2390.
20. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr.* – 1976. – A 32. – C. 751–767.
21. Vasylechko L., Matkovski A., Savytskii D., Suchocki A., Wallrafen F. // *J. Alloys Compd.* – 1999. – 291. – C. 57–65.

**УДК 539.216.2**

**А.П. Ковальський**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки  
Науково-виробниче підприємство “Карат”

**ВПЛИВ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОГО  $\gamma$ -ВИПРОМІНЮВАННЯ  
НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ  
СИСТЕМИ As–Sb–S**

© Ковальський А.П., 2002

**A.P. Kovalskiy**

**INFLUENCE OF HIGH-ENERGETIC  $\gamma$ -RADIATION  
ON OPTICAL PROPERTIES OF CHALCOGENIDE GLASSES  
OF As–Sb–S SYSTEM**

© Kovalskiy A.P., 2002

**Досліджено вплив високoenергетичного  $\gamma$ -випромінювання на спектри оптичного пропускання халькогенідних склоподібних напівпровідників системи As–Sb–S по псевдобінарному розрізу  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ . Встановлено, що у всьому досліджуваному концентраційному діапазоні радіаційна обробка приводить до потемніння стекол в області краю поглинання та його просвітлення в області прозорості. Зроблено висновок, що величина та характер спостережуваних змін оптичних властивостей визначаються співвідношенням концентрацій атомів As та Sb. Запропоновано механізм радіаційно-індукованого дефектоутворення.**

**Influence of high-energetic  $\gamma$ -radiation on the optical transmittance spectra of chalcogenide vitreous semiconductors of As–Sb–S system along of  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$  pseudobinary line was investigated. It was established that radiation treatment leads to the darkening of glasses near the optical absorption edge and their bleaching in the transmittance region for the whole investigated concentration range. It was concluded**