

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 539.216.2

А.П. Ковальський

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

КОМПОЗИЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ γ -ІНДУКОВАНИХ ЗМІН ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТРИКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

© Ковальський А.П., 2001

A.P. Kovalskiy

COMPOSITIONAL FEATURES OF γ -INDUCED CHANGES OF OPTICAL PROPERTIES FOR TERNARY SYSTEMS OF CHALCOGENIDE VITREOUS SEMICONDUCTORS

© Kovalskiy A.P., 2001

Проведено порівняльний аналіз характеру композиційних залежностей статичної складової γ -індукованих змін оптичного пропускання $\Delta\tau$ для різнотипних трикомпонентних систем халькогенідних склоподібних напівпровідників: квазібінарних; хімічно модифікованих зі слабо порушеною стехіометрією; нестехіометричних з широкою варіацією середнього координаційного числа. Встановлено, що особливості механізму радіаційно-індукованих змін визначаються розмірністю і стехіометрією структурної матриці скла, параметрами вільного об'єму та специфікою радіаційно-індукованого дефектоутворення.

Comparative analysis of the pattern of compositional dependencies for the static component of γ -induced changes of optical transmittance $\Delta\tau$ in the different types of ternary systems of vitreous chalcogenide semiconductors: quasi-binary; chemically modified with weakly broken stoichiometry; non-stoichiometric, with wide variation of the average coordination number has been carried out. It has been established that the features of the mechanism of radiation-induced changes are determined by the dimensionality and stoichiometry of glass structural matrix, the free volume parameters and the specificity of radiation-induced defect formation.

Значний інтерес до вивчення халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) зумовлений, не в останню чергу, чутливістю їх фізико-хімічних властивостей до дії зовнішніх факторів, зокрема γ -квантів [1 – 5]. На початок 90-х років було, в основному, досліджено γ -індуковані ефекти та встановлено механізми, що їх зумовлюють, в бінарних ХСН, таких як As_2S_3 , As_2Se_3 тощо [3 – 5]. Це дало можливість запропонувати вказані стекла для використання в якості дозиметрів високоенергетичного іонізуючого випромінювання [6, 7].

Окремі роботи, що стосувалися аналогічних явищ у більш складних у структурному відношенні трикомпонентних ХСН містили розрізнені, часто суперечливі результати, що, як правило, виходять за межі нині існуючої інтерпретації радіаційно-індукованих ефектів (PIE) [8 – 15]. Дослідження γ -індукованих змін оптичних властивостей, започатковане нами останнім часом [16 – 25], показало, що величина та характер спостережуваних ефектів в такому склі визначаються низкою факторів, таких як природа, концентрація та валентність атомів, які входять до складу скла, розмірність, компактність та стехіометричність структурної матриці, співвідношення концентрацій гомо- та гетерополярних зв'язків, діапазон зміни середнього координаційного числа Z (яке визначається як середнє число ковалентних хімічних зв'язків на один атом формульної одиниці скла) в межах досліджуваної системи і, звичайно, параметри опромінення (поглинута доза, її потужність, середня енергія потоку гама-квантів, температура в каналі джерела опромінення).

У цій роботі вперше проведено детальний аналіз особливостей оптичних PIE для різних типів трикомпонентних систем ХСН. Контрольованим параметром обрано різницю оптичного пропускання $\Delta\tau$ до та після γ -опромінення. Треба зауважити, що тут розглянута лише статична компонента індукованих ефектів, релаксацією якої можна знехтувати. Враховуючи склад та структурні особливості, за основу при відборі зразків для досліджень використовували таку класифікацію:

- 1) квазібінарні системи:
 - утворені компонентами, два з яких однотипні (As_2S_3 - Sb_2S_3 ; As_2Se_3 - Sb_2Se_3 ; As_2Se_3 - Bi_2Se_3);
 - утворені різнотипними компонентами (As_2S_3 - GeS_2 ; As_2Se_3 - GeSe_2 ; Sb_2S_3 - GeS_2);
- 2) хімічно модифіковані системи з слабко порушеною стехіометрією (As_2Se_3 - Bi);
- 3) нестехіометричні системи з широкою варіацією середнього координаційного числа Z :
 - з ймовірним 2D-3D топологічним фазовим переходом (As_2S_3 - Ge_2S_3 ; Sb_2S_3 - Ge_2S_3);
 - з 1D-2D та 2D-3D хімічними та топологічними переходами (As-Ge-Se).

Всі зразки були синтезовані з елементів високої чистоти (99,9999 %) методом охолодження розплаву в евакуйованих кварцевих ампулах. Отримані злитки розрізали та полірували аж до отримання дисків оптичної якості завтовшки від 0,7 до 2,0 мм залежно від чутливості значення оптичного пропускання кожного складу до дії γ -квантів, причому значення радіаційно-індукованого ефекту зростало зі збільшенням товщини зразка.

γ -опромінення проводилося в умовах стаціонарного радіаційного поля, створеного в замкненому циліндричному об'ємі концентрично розміщеними джерелами радіонукліда ^{60}Co . Поглинута доза становила 1 – 4,4 МГр при середній енергії потоку γ -квантів 1,25 MeV та потужності експозиційної дози 20 Гр/с. Хоча температура в каналі джерела опромінення не перевищувала 320 – 330 К, однак, значення поглинутої дози було обмежене небажаними терморадіаційними ефектами, зумовленими тривалою комбінованою дією радіації та температури, які призводили до часткового “відпалу” радіаційно-індукованих змін та зменшення значення $\Delta\tau$.

Значення оптичного пропускання до та після опромінення реєстрували за допомогою двопробного спектрофотометра “SPECORD M-40” в діапазоні 200 – 900 нм. З метою мінімізації похибки вимірювання на зразки наносили спеціальні мітки, які дозволяли неодноразово встановлювати зразок у камері спектрофотометра в одне і те ж положення і отримати точність вимірювань на рівні 0,5 %.

Можливі варіанти γ -індукованих змін оптичного пропускання в ХСН показані на рис. 1. Факт, що вплив радіації на властивості ХСН може проявлятися через різні, часом протилежні, зміни фізичних властивостей залежно від природи скла та умов опромінення і пояснює той різнобій отриманих експериментальних результатів, який існував до цього часу.

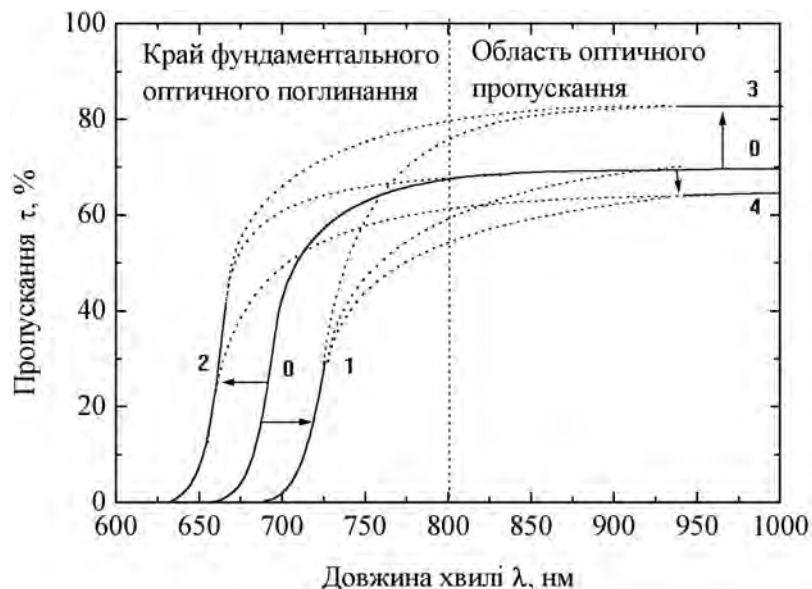


Рис. 1. Можливі радіаційно-індуковані зміни оптичного пропускання в ХСН: 0-1 – потемніння, 0-2 – освітління, 0-3 – збільшення оптичного пропускання, 0-4 – зменшення оптичного пропускання (0 – крива оптичного пропускання до γ -опромінення; 1, 2 – криві оптичного пропускання, виміряні через 2-3 місяці після γ -опромінення)

Як і у випадку бінарних стекел зміни коефіцієнта оптичного пропускання в області краю фундаментального поглинання пов'язуються з процесами утворення діаманітних пар над- та недокоординації з протилежними електричними зарядами, що супроводжуються переключеннями ковалентних хімічних зв'язків [26 – 28]. Утворення нових координаційних дефектів спричиняє зростання нахилу краю фундаментального поглинання, у той час як варіація концентрації хімічних зв'язків проявляється через зсув його спектрального положення. Причиною радіаційно-індукованих ефектів в області оптичного пропускання є своєю чергою, зміна концентрації макроскопічних дефектів на рівні середнього порядку, центрів розсіювання, неоднорідних включень, вбудованих домішкових атомів, температурно-індукованих напружених областей, пустот, атомних кластерів тощо [29]. Такі процеси можуть викликати також суттєву зміну показника заломлення досліджуваних стекел, значення якого для деяких ХСН може сягати 3,0 та більше. Без сумніву радіаційно-індуковані зміни оптичного пропускання в цій області потребують окремого детального дослідження.

Типова композиційна залежність радіаційно-індукованих змін оптичного пропускання для квазібінарних трикомпонентних систем ХСН типу $A^{IV}-B^V-C^{VI}$ зображена на рис. 2 на прикладі $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$. Для таких систем характерний довгохвильовий зсув краю оптичного пропускання внаслідок дії γ -квантів без суттєвої зміни значення оптичного пропускання. При цьому РІЕ плавно зростають зі збільшенням середнього координаційного числа Z , а зміна положення $h\nu_{\text{макс}}$ відповідає характеру залежності ширини забороненої зони від складу $E_{g_0}(x)$. Такі закономірності РІЕ можна легко пояснити зменшенням

компактності структури δ (яка є мірою вільного об'єму) в Ge-збагачених ХСН, що має наслідком кращу стабілізацію радіаційно-індукованих координаційних дефектів у матриці скла. Феноменологічну модель для спостережуваних РІЕ можна побудувати також на основі радіаційно-індукованого перерозподілу хімічних зв'язків внаслідок опромінення.

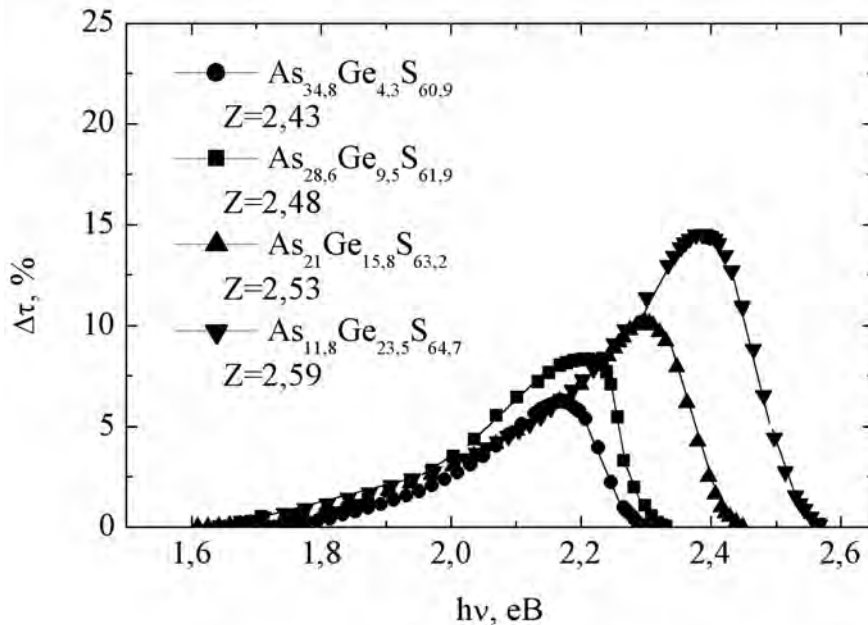


Рис. 2. Характер γ -індукованих змін оптичного пропускання для квазібінарних систем ХСН (на прикладі $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$)

Хоча характер РІЕ не міняється при зміні хімічного складу квазібінарної системи ХСН, проте їх значення суттєво залежить від природи атомів, що формують матрицю скла. Для прикладу, заміна атомів As на Sb (система $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$) зумовлює пасивацію спостережуваних РІЕ, причому, у склі з максимальним вмістом Sb ефекти повністю відсутні. Причина такої поведінки полягає в здатності атомів Sb швидко модифікувати структурну матрицю скла, перешкоджаючи стабілізації радіаційно-індукованих дефектів, чому сприяє як високий степінь металізації хімічних зв'язків, що утворюються атомами Sb, так і, звичайно, висока компактність таких стекол. Вказані закономірності в основному справедливі і для інших квазібінарних систем ХСН, зокрема і таких, що містять однотипні компоненти, як $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ чи $(\text{As}_2\text{Se}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$. Єдина суттєва відмінність для таких стекол полягає в тому, що радіаційно-індукований довгохвильовий зсув супроводжується для них також і збільшенням пропускання в області прозорості.

Суттєво ускладнюється інтерпретація РІЕ для нестехіометричних систем ХСН з широкою варіацією середнього координаційного числа Z . До них належать як системи, для яких область зміни Z включає значення $Z \approx 2,67$ ймовірного топологічного 2D-3D переходу від шаруватої структури до розгалуженої сітки скла, так і системи, що містять ще і склади з $Z=2,4$, де спостерігається перколяція жорсткості, тобто 1D-2D перехід від ланцюгового до шаруватого типу структури скла. Тут треба відмітити, що, у той час як 1D-2D перехід є загально визнаним, природа спостережуваних особливостей концентраційних залежностей фізико-хімічних властивостей при $Z \approx 2,67$ і далі залишається предметом гострої дискусії.

Спектральні залежності $\Delta\tau(h\nu)$ для нестехіометричної системи $(As_2Se_3)_x(Ge_2Se_3)_{1-x}$ зображені на рис. 3. Максимальні зміни для залежності $\Delta\tau_{\max}(Z)$ спостерігаються в околі точки ймовірного 2D-3D топологічного фазового переходу ($Z \approx 2,67$). Аналіз кривих $\tau(\lambda)$ до і після опромінення для різних Z свідчить, що дія гама-квантів, як і для квазібінарних систем ХСН, призводить до додаткового потемніння вказаних стекл. В 2D-складах досліджуваних

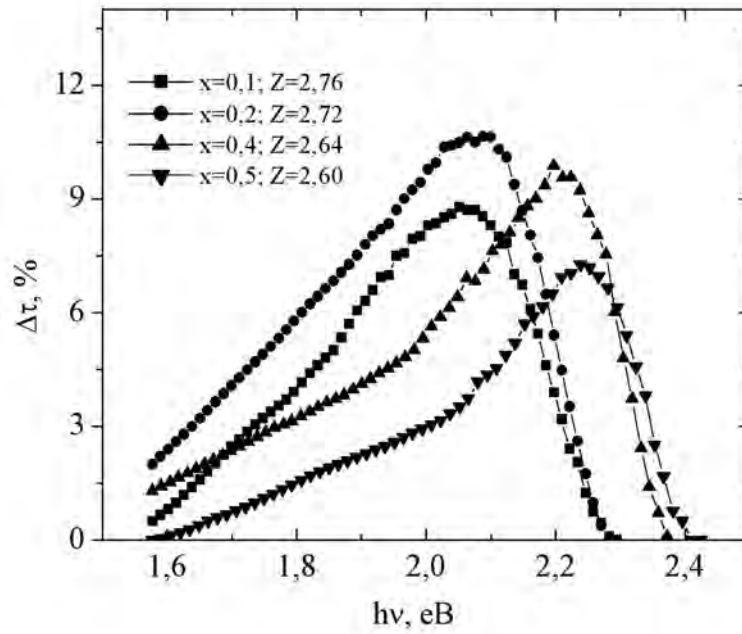


Рис. 3. Характер γ -індукованих змін оптичного пропускання для нестехіометричних тернарних систем ХСН з ймовірним 2D-3D топологічним фазовим переходом (на прикладі $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$)

ХСН ($Z < 2,67$) проявляється практично паралельний зсув краю пропускання без суттєвих змін крутизни нахилу кривої та значення оптичного пропускання в області насичення. 3D-склади ХСН ($Z > 2,67$) виявляють довгохвильовий зсув краю пропускання з одночасним зменшенням крутизни нахилу кривої $\tau(\lambda)$.

Цікаво, що характер композиційних залежностей радіаційно-індукованих ефектів у цих ХСН практично повністю збігається з ходом аналогічних залежностей компактності δ , де також має місце екстремум поблизу $Z=2,67$. Це свідчить про те, що компактність є визначальним параметром для формування РІЕ в таких системах. Вплив радіаційно-індукованого перерозподілу хімічних зв'язків можна врахувати тільки у взаємозв'язку з δ . Для цього зручно використати запропонований в роботі [30], параметр ω , що є добутком δ на концентрацію C основних хімічних зв'язків, що беруть участь у радіаційному дефектоутворенні:

$$\omega = C \cdot \delta. \quad (1)$$

Наприклад, для системи $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$ ω доцільно визначати як

$$\omega = (|Ge - S| + |As - S|) \cdot \delta. \quad (2)$$

Якщо ж, як у випадку системи $(Sb_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$, тільки один тип хімічних зв'язків (Ge-S) сприяє утворенню γ -індукованих дефектів, то вираз для ω прийме вигляд

$$\omega = |Ge - S| \cdot \delta. \quad (3)$$

З рівняння (3) випливає пояснення повної відсутності РІЕ в стеклах з великим вмістом атомів Sb.

Для квазібінарних систем ХСН параметр ω має зміст тільки в тому випадку, коли один з двох основних структурних компонентів такого скла не бере участі в утворенні радіаційно-індукованих дефектних центрів (як, наприклад, $(Sb_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$).

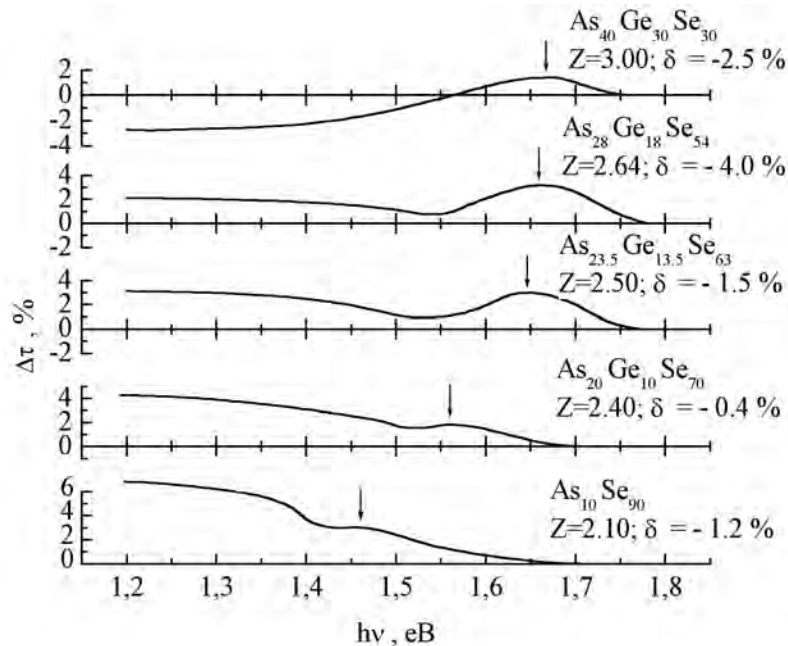


Рис. 4. Характер γ -індукованих змін оптичного пропускання для нестехіометричних тернарних систем ХСН, що характеризуються наявністю 1D-2D та 2D-3D фазових переходів (на прикладі $As_xGe_ySe_{1-x-y}$)

Прикладом системи ХСН з широким діапазоном зміни Z , яка включає композиції як з $Z=2,67$, так і $Z=2,4$ є $As_xGe_ySe_{1-x-y}$. В обох цих зразках спостерігаються певні особливості на кривих $\Delta\tau(h\nu)$, пов'язані з відомими структурними особливостями цих стекел, а саме 1D-2D та 2D-3D переходами (рис. 4). Крім того, при великих Z γ -опромінення спричиняє зростання значення τ в області насичення. Підтвердженням особливого характеру композиційних залежностей фізико-хімічних властивостей стекел у згаданій системі є також відповідні аномалії при згаданих Z для $\rho(Z)$ та $T_g(Z)$ (ρ – густина, T_g – температура склування).

Особливий характер РІЕ виявлено також в хімічно модифікованих системах ХСН з слабо порушеною стехіометрією. На прикладі $As_2Se_3Bi_x$ показано (рис. 5), що максимальні γ -індуковані зміни оптичного пропускання на рівні 15 % відбуваються при введенні незначної кількості модифікатора ($\sim 0,5$ ат. %), коли максимальною наростає концентрація дефектних пар (Bi_2^-, Se_3^+) та (Bi_4^-, Se_1^-) [16]. Оскільки, як припускається, РІЕ в цій системі визначається концентрацією дефектних центрів Se_3^+ , то, очевидно, введення невеликої кількості атомів Bi ($x \leq 0,001$) послаблює ефективність дефектоутворення в селеніді миш'яку за рахунок утворення комплексів $BiSe_{3/2}$. Спад значення РІЕ при $x > 0,005$ пов'язується з анігіляцією вісмутмістких дефектних пар за рахунок утворення структурних фрагментів

$\text{Bi}_2\text{Se}_{4/2}$. Зміна знака РІЕ з зростанням x добре корелює з властивістю атомів Ві змінювати тип провідності в ХСН. Враховуючи, що таке явище, окрім зміни координації атомів Ві залежно від їх концентрації, пояснюється ще і порушенням рівноваги між концентрацією позитивно та негативно заряджених дефектних центрів [31], то зрозуміло, що механізм γ -індукованих змін оптичного пропускання в цій системі є надзвичайно складним і потребує додаткового детального аналізу.

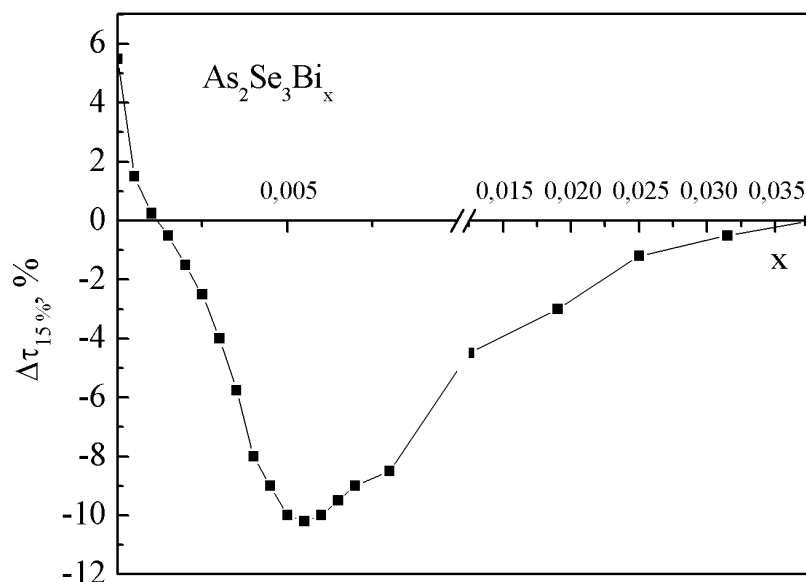


Рис. 5. Характер концентраційних залежностей γ -індукованих змін оптичного пропускання для хімічно модифікованих системах ХСН з слабко порушеною стехіометрією (на прикладі $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Bi}_x$)

Вивчення γ -індукованих змін оптичного пропускання для різних типів трикомпонентних ХСН показує, що особливості формування РІЕ в основному залежать від параметрів вільного об'єму та специфіки радіаційно-індукованого дефектоутворення, пов'язаного з розподілом хімічних зв'язків у неопроміненій матриці скла.

Автор висловлює щирю подяку колегам з Інституту фізики твердого тіла Болгарської АН, Харківського політехнічного інституту, Волинського державного університету та НДІ матеріалознавства (Зеленоград, Росія) за люб'язно надані зразки для досліджень, а також доктору фізико-математичних наук, професорові Матковському А.О. і доктору фізико-математичних наук, професорові Шпотюку О.Й. за плідні дискусії та корисні побажання.

Робота частково виконана в рамках українсько-болгарського науково-технічного співробітництва.

1. Tanaka K. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1996. 1. P. 567.
2. Shimakawa K., Yoshida N., Ganjoo A., Kuzukawa Y., Singh J. // *Phil. Mag. Lett.* 1998. 77. P. 153.
3. Доморяд И.А., Колумець Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. // *Физ. и хим. стекла*. 1985. 11. С. 595.
4. Shpotyuk O.I., Kovalsky A.P., Vakiv M.M., Mrooz O.Ya. // *Phys. Stat. Sol. A*. 1994. 144. С. 277.
5. Shpotyuk O.I., Matkovskii A.O., Kovalsky A.P., Vakiv M.M. // *Radiat. Effects and Defects in Solids*. 1995. 133. P. 1.
6. Shpotyuk O.I. // *Radiat. Phys. Chem.* 1995. 46. P. 1279.
7. Shpotyuk O.I., Balitska V.O., Vakiv M.M., Shpotyuk L.I. // *Sensors and Actuators A*. 1998. 68. P. 356. 8.

- Minami T., Yoshida A., Tanaka M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1972. 7. P. 328. 9. Minami T., Honjo K., Tanaka M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1977. 23. P. 431. 10. Chepeleva I.V. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. 97-98. P. 1179. 11. Доморяд И.А., Коломиец Б.Т. // *Изв. АН СССР: Неорганические материалы*. 1970. 6. С. 2196. 12. Конорова Л.Ф., Ким Т.И., Жданович Н.С., Литовский М.А. // *Физ. и техн. полупроводн.* 1987. 21. С. 1300. 13. El-Fouly M.H., El-Behay A.Z., Fayek S.A. // *Radiat. Phys. Chem.* 1982. 19. P. 57. 14. Kotkata M.F., El-Fouly M.H., Morsy M.A. *Physica Scripta*. 1984. 29. P. 508. 15. Maged A.F., Wahab L.A., El Kholy I.A. // *J. Mater. Science*. 1998. 33. P. 3331. 16. Коваль А.П., Минаев В.С., Савицкий И.В., Шпотюк О.И. // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 1991. 19. С. 81. 17. Ваків М.М., Шпотюк О.Й., Головчак Р.Я., Ковальський А.П., Балицька В.О. // *Вісник Львівського університету*. 1998. 31. С. 20. 18. Шпотюк О.И., Скордева Е.Р., Головчак Р.Я., Памукчиева В.Д., Ковальський А.П. // *Ж. прикл. спектроскопии*. 1999. 66. С. 657. 19. Shpotyuk O.I., Kovalskiy A.P., Skordeva E., Vateva E., Arsova D., Golovchak R.Ya., Vakiv M.M. // *Physica B: Condensed Matter*. 1999. 271. P. 242. 20. Kavetsky T.S., Kovalskiy A.P., Pamukchieva V.D., Shpotyuk O.I. // *Infrared Phys. Technol.* 2000. 41. P. 41. 21. Shpotyuk O.I., Golovchak R.Ya., Kavetsky T.S., Kovalskiy A.P. // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*. 2000. 166–167. P. 517. 22. Skordeva E., Arsova D., Pamukchieva V., Vateva E., Golovchak R., Kovalskiy A., Shpotyuk O. // *J. Opto-Electronics Adv. Mater.* 2000. 2. P. 259. 23. Шпотюк О.И., Ваків М.М., Ковальський А.П., Скордева Е., Ватева Е., Памукчиева Д., Головчак Р.Я., Луців Р.В. // *Физ. и хим. стекла*. 2000. 26. С. 374. 24. Shpotyuk O.I., Golovchak R.Ya., Kovalskiy A.P., Vakiv M.M., Pamukchieva V.D., Arsova D.D., Skordeva E.R. // *Phys. Chem. Glasses*. 2001. 42. С. 95. 25. Шпотюк О.Й., Кавецький Т.С., Ковальський А.П., Луців Р.В., Памукчиева Д. // *Укр. фіз. ж.* 2001. 46. С. 495. 26. Tauc J., Menth A., Wood D.L. // *Phys. Rev. Lett.* 1970. 25. P. 749. 27. Arsova D. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1996. 57. P. 1279. 28. Фельц А. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / Пер. с нем.* М., 1986. 29. Tanaka K., Nakayama S.-I. // *Jap. J. Appl. Phys. P. 1*. 1999. 38. P. 3986. 30. Vlcek M., Frumar M., Vidourek A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. 90. P. 513. 31. Vautier C. // *Solid State Phenomena*. 2000. 71. P. 249.