

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В СТЕКЛООБРАЗНОМ ТРИСУЛЬФИДЕ МЫШЬЯКА

Л. Ф. Конорова, Н. С. Жданович

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
199021, Санкт-Петербург, Россия. Санкт-Петербургский университет,
199034, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 24.07.1992. Принята к печати 18.09.1992)

Приводятся результаты исследования воздействия облучения в охлаждаемом канале реактора на ИК поглощение в стеклообразном трисульфиде мышьяка, содержащем «воду» и «безводном». Обнаружено, что в результате облучения происходит расширение окологкраевого поглощения в длинноволновую область спектра, а также изменение положения и интенсивности ряда полос поглощения на локальных колебаниях примесей. Наблюдаемые изменения в спектре объясняются структурными изменениями в матрице стекла, приводящими к увеличению окологкраевого поглощения, и изменениями в состоянии содержащейся в исходном материале воды, приводящими к изменениям в примесном поглощении. Показано, что основным процессом, определяющим изменения в примесном поглощении, является диссоциация молекул воды. Сравнение с изучавшимися нами ранее изменениями в ИК спектре стеклообразного As_2S_3 при облучении γ -квантами от источника ^{60}Co позволило сделать вывод, что изменения в состоянии воды связаны в первую очередь с мощным потоком реакторных γ -квантов. В результате ядерных реакций на тепловых нейтронах, приводящих к образованию селена в сетке As_2S_3 , появляется дополнительное поглощение на валентных колебаниях связей $Se-H$ и $S-H$, причем источником водорода служит, по-видимому, процесс диссоциации содержащейся в исходном материале воды. В безводном материале примесное поглощение при облучении не меняется, что подтверждает такое предположение. Структурные изменения в матрице стекла обусловлены преимущественно воздействием быстрых нейтронов.

В последние годы особенно возрос интерес к халькогенидным стеклообразным полупроводникам (ХСП), находящим практическое использование в голографии, в волоконной, инфракрасной оптике, а также в акустооптике. В связи с этим проблема влияния примесей и дефектов на устойчивость таких материалов к разного рода воздействиям, и в первую очередь радиационным, приобретает все большее значение. В литературе практически отсутствуют данные о наиболее сложном радиационном воздействии на ХСП — облучении в канале реактора, когда имеет место одновременное действие больших доз γ -квантов, медленных (тепловых) и быстрых нейтронов.

Ранее нами были приведены первые результаты исследования влияния больших доз реакторных нейтронов на стеклообразный $AsGeSe$ [1]. В таком материале в результате облучения возникает достаточно сильная наведенная активность вследствие реакций под действием тепловых нейтронов с образованием нестабильного изотопа ^{75}Se . В связи с тем, что ХСП, содержащие Se , по-видимому, должны вести себя подобным образом, работа с такими материалами сопряжена с определенными трудностями.

В данной работе приводятся полученные нами результаты исследования влияния нейтронного облучения на стеклообразный трисульфид мышьяка, наведенная активность в котором существенно меньше. Был использован материал, полученный по обычной методике [2], и материал с малым содержанием воды.

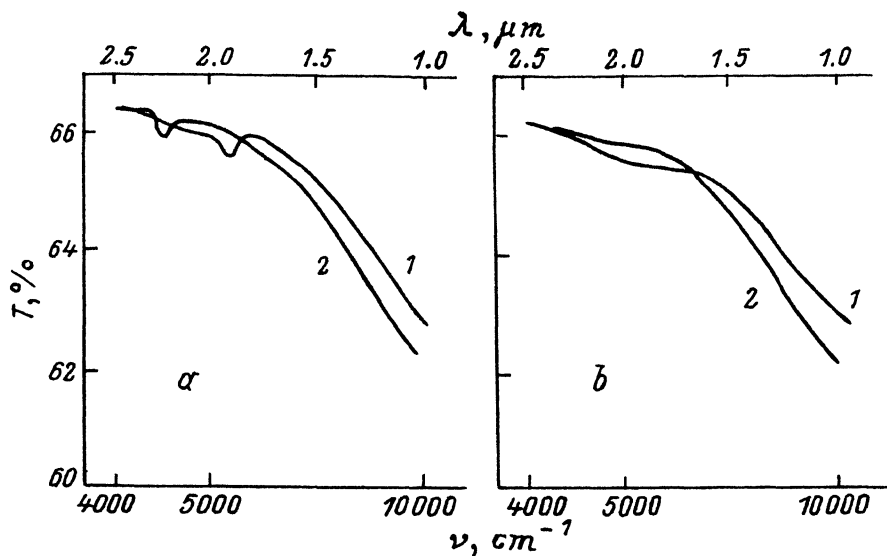


Рис. 1. Спектры оптического пропускания T стеклообразного As_2S_3 со значительным содержанием «воды» (а) и «безводного» (б) в области 1—2,5 мкм. Толщины образцов, мкм: а — 3140; б — 3030. 1 — до облучения; 2 — после облучения, доза 10^{19} см^{-2} .

Облучение проводилось в охлаждаемом канале реактора при $\sim 70^\circ \text{C}$ потоком нейтронов $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до интегральной дозы 10^{19} см^{-2} (дозиметрия по тепловым нейтронам). Изучались ИК спектры в интервале 1—15 мкм, снятые при 300 К после предварительной выдержки в течение $\sim 3 \cdot 10^3$ ч для снижения наведенной активности.

Обнаружено, что в результате облучения в As_2S_3 наблюдается изменение положения и интенсивности некоторых полос поглощения на локальных колебаниях примесей (спектр примесного поглощения исходного материала приводился в работе [2]) и расширение околораевого поглощения в длинноволновую область спектра. Наиболее сильные изменения наблюдаются в области $3200\text{—}3700 \text{ см}^{-1}$ и около 1600 см^{-1} , где имеет место поглощение на колебаниях связей O—H в оксигидрильных группах O_nH_m . Кроме этого в материале, содержащем воду, увеличивается на несколько процентов интенсивность полосы с максимумом 2500 см^{-1} (валентные колебания связей S—H), и появляется новая полоса поглощения с максимумом 2020 см^{-1} . Остальные полосы поглощения (колебания связей As—O, S—O и др.) заметных изменений при облучении не обнаруживают, т. е. в безводном материале примесное поглощение при облучении не меняется.

На рис. 1, а, б показано изменение околораевого поглощения после облучения в As_2S_3 с различным содержанием воды. Оно больше, чем очень слабое изменение, наблюдаемое после γ -облучения от источника ^{60}Co [2], и также сопровождается некоторым увеличением прозрачности в области длинноволнового хвоста поглощения — «просветлением» материала в этой области (см. рис. 1).

Значительные изменения в ИК спектре материала, содержащего воду, происходят в области $3200\text{—}3700 \text{ см}^{-1}$, где имеет место поглощение на валентных колебаниях связей O—H (рис. 2, а, кривые 1, 2). Наличие в этой области ИК спектра исходного материала двух полос поглощения, разделенных интервалом $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, говорит, по-видимому, о том, что молекулы воды в исходном As_2S_3 еще сохраняют свою индивидуальность, хотя и объединяются в небольшие ассоциаты, образуя группы O_nH_m [3, 4], изменения в состоянии которых при облучении в реакторе и отражает рис. 2. Одновременно с изменениями в по-

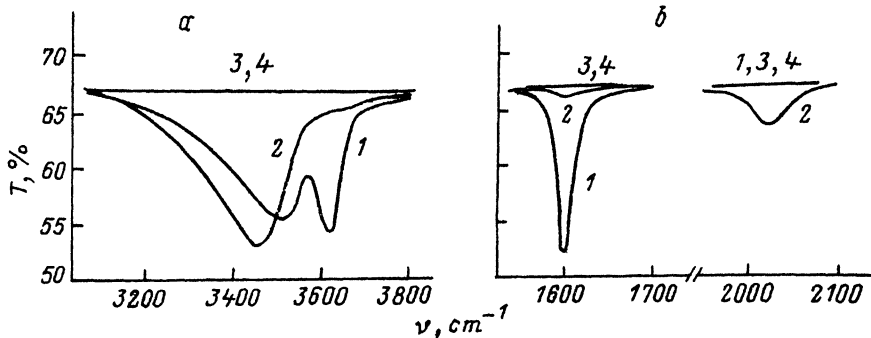


Рис. 2. Спектр оптического пропускания T стеклообразного As_2S_3 в области поглощения на локальных колебаниях примесей.
 1, 2 — As_2S_3 со значительным содержанием воды; 3, 4 — безводный As_2S_3 . 1, 3 — до облучения; 2, 4 — после облучения, доза 10^{19} см^{-2} .

поглощении на валентных колебаниях связей $O-H$ наблюдается сильное уменьшение интенсивности узкой полосы поглощения на 1600 см^{-1} (см. рис. 2, б), обусловленной деформационными колебаниями связей $O-H$ в группах $H-O-H$. Безводный образец прозрачен в этих областях спектра до и после облучения (рис. 2, а, б, кривые 3, 4).

Сильное уменьшение интенсивности одной из полос поглощения на валентных колебаниях связей $O-H$ с максимумом 3620 см^{-1} и увеличение интенсивности более длинноволновой полосы с одновременным смещением ее максимума от 3520 к 3460 см^{-1} в результате облучения (см. рис. 2, а) может быть связано со следующими двумя процессами.

а. При облучении может иметь место усиление водородных связей ассоциатов молекул воды (внутри ассоциатов или с участием матрицы), в которых атомы водорода, входящие в состав гидроксильных групп OH , связаны с атомами кислорода соседних групп или атомами серы (в ряду способности к образованию водородных связей сера занимает следующее за кислородом место).

б. В результате облучения может происходить диссоциация молекул воды с образованием радикалов OH и H .

В рассматриваемом случае, на наш взгляд, основным является второй процесс. В пользу такого предположения говорит, во-первых, то, что после облучения максимум полосы поглощения в области валентных колебаний связей $O-H$ имеет характерное значение 3460 см^{-1} , обычно приписываемое колебаниям групп $X-OH$, где X — атом матрицы. Во-вторых, одновременно уменьшается почти до нуля интенсивность полосы поглощения на 1600 см^{-1} (деформационные колебания групп $H-O-H$). И, наконец, из рис. 1, а видно, что имевшаяся до облучения в спектре слабая полоса поглощения около 1.9 мкм , приписываемая комбинированному валентно-деформационному колебанию групп $H-O-H$ [5], после облучения исчезает, но появляется новая полоса поглощения на 2.22 мкм , которая приписывается колебаниям групп $X-OH$ [5]. Таким образом, в результате облучения из спектра исчезают все полосы, связанные с колебаниями групп OH_2 , и появляются полосы поглощения групп OH .

Следует также отметить, что в спектре материала, содержащего воду, после облучения наблюдается новая полоса поглощения на 2020 см^{-1} (рис. 2, кривая 2). По-видимому, эта полоса принадлежит валентным колебаниям связей $Se-H$. Селен в сетке As_2S_3 возникает в результате ядерных реакций, приводящих к образованию стабильного изотопа ^{76}Se из ^{75}As [6]. При этом в матрице должно появиться некоторое количество ненасыщенных связей $S-$ и $Se-$, которые могут быть заняты водородом, высвобождающимся при диссоциации молекул воды, что

и приводит к появлению полосы 2020 см^{-1} (Se—H) и некоторому увеличению интенсивности полосы 2500 см^{-1} (S—H). В безводном материале в этом случае интенсивность последней полосы не должна меняться при облучении, а полоса 2020 см^{-1} не должна возникать, что и наблюдается экспериментально (рис. 2, б).

Таким образом, основные наблюдаемые при облучении в реакторе изменения в ИК спектре могут быть объяснены структурными изменениями в матрице стекла, приводящими к смещению в длинноволновую область края поглощения, и изменениями в состоянии имеющейся в исходном As_2S_3 воды. Безводный материал в этой связи оказывается существенно более стойким к облучению. Идентичность изменений в состоянии воды при облучении стеклообразного As_2S_3 в реакторе и при γ -облучении от мощного источника ^{60}Co (исследовалось ранее [2]) говорит о том, что и в случае облучения в реакторе за такие изменения может быть ответственен мощный поток реакторных γ -квантов. Смещение же края поглощения связано преимущественно с искажением матрицы под влиянием быстрых нейтронов. В результате ядерных реакций с участием тепловых нейтронов в сетке стекла появляется селен, с чем связано дополнительное поглощение в содержащем воду материале в области $2000\text{—}2100\text{ см}^{-1}$, а также в области $2400\text{—}2600\text{ см}^{-1}$. Конкретная природа изменений, ответственных за просветление материала в области длинноволнового хвоста поглощения, неясна и требует специального исследования.

Авторы приносят благодарность В. А. Дидику за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Л. Ф. Конорова, Н. С. Жданович, В. А. Дидик, И. М. Прудников. ФТП, 23, 706 (1989).
- [2] Л. Ф. Конорова, Т. И. Ким, Н. С. Жданович, М. А. Литовский. ЖТФ, 55, 788 (1985).
- [3] Г. В. Юхневич. Инфракрасная спектроскопия воды, 208. М. (1973).
- [4] Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь, 462. М. (1964).
- [5] R. F. Bartolomew. J. Non-Cryst. Sol., 56, 331 (1983).
- [6] И. П. Селинов. Изотопы. Т. 1, 623. М. (1970).

Редактор Л. В. Шаронова
