

Об использовании методов позитронной аннигиляционной спектроскопии к изучению радиационно-стимулированных процессов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках

© Т.С. Кавецкий^{†¶}, В.М. Цмоць[†], О. Шауша^{*}, А.Л. Степанов^{□•}

[†] Дрогобычский государственный педагогический университет им. Ивана Франко, 82100 Дрогобыч, Украина

^{*} Институт физики Словацкой академии наук, 84511 Братислава, Словакия

[□] Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

[•] Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

(Получена 8 апреля 2013 г. Принята к печати 17 апреля 2013 г.)

Исследованы необлученные и γ -облученные (средняя энергия $E = 1.25$ МэВ, доза $\Phi = 2.41$ МГр) халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) As_2S_3 и $Ge_{15.8}As_{21}S_{63.2}$ с помощью измерений временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0.511 МэВ (ДУАЛ). Применялись два источника позитронов ^{22}Na , имеющих активности 0.6 и 2.0 МБк и толщины каптоновой пленки 8.0 и 25.0 мкм. Показано, что в данных типах ХСП обнаруженные радиационно-индуцированные изменения параметров ВРАФ находятся в пределах экспериментальной погрешности измерений. Метод ДУАЛ оказался более эффективным и точным для изучения радиационно-стимулированных процессов в ХСП.

Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) хорошо известны как перспективные материалы современной оптоэлектроники [1], обладающие высокой оптической прозрачностью в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне телекоммуникационных окон $3-5$ и $8-12$ мкм [2,3]. ХСП композиционного ряда сера-селен-теллур характеризуются наибольшей степенью прозрачности [4]. Недавние исследования [5] указывают на практическую возможность расширения прозрачности ХСП в ИК-диапазоне до 20 мкм за счет увеличения содержания теллура в системе германий-теллур-селен. ХСП могут быть использованы для решения задач проблемы „глобального потепления“ [6], в частности для спектрального анализа молекул двуокиси углерода, поглощающих в области 15 мкм [5,6].

Основным недостатком ХСП материалов является их природное физическое старение, которое может длиться до 20 и более лет [7,8]. В работах [9,10] показано, что радиационная обработка ХСП высокоэнергетическими γ -квантами приводит к ускорению процессов физического старения.

В настоящей работе позитронными методами исследованы необлученные и γ -облученные ХСП As_2S_3 и $Ge_{15.8}As_{21}S_{63.2}$. Измерялись временные распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ) и доплеровское уширение аннигиляционной линии (ДУАЛ) с энергией 0.511 МэВ [11,12].

1. Эксперимент

Стеклообразные композиты As_2S_3 и $Ge_{15.8}As_{21}S_{63.2}$ синтезированы традиционным методом охлаждения из расплава [13,14]. Радиационная обработка образцов проводилась γ -квантами при средней энергии $E = 1.25$ МэВ в течение 2 месяцев (мы применяли источник ^{60}Co); доза облучения составляла $\Phi = 2.41$ МГр [15]. Следует отметить, что особенностью радиационно-индуцированных изменений в структуре ХСП является появление динамических (релаксирующих на протяжении до двух месяцев) и статических (стабильных длительное время, более двух месяцев) радиационных дефектов [16,17]. В настоящем эксперименте использовались γ -облученные образцы ХСП, которые исследовались более чем через два месяца после их облучения.

Измерения спектральных характеристик ВРАФ и ДУАЛ проводились на стандартной установке Института физики Академии наук Словакии (Братислава, Словакия). Применялись два источника позитронов, изготовленные на основе радионуклида ^{22}Na ; они имели активность 0.6 и 2.0 МБк. Каждый из источников был покрыт с обеих сторон каптоновой пленкой толщиной 8.0 и 25.0 мкм соответственно. Разрешающее время аппаратуры (полная ширина на полувысоте пика „full width at half maximum, FWHM“), измеренное с использованием эталонного Al образца, составляло ~ 0.32 нс. Для всех спектров ВРАФ был учтен вклад от источника позитронов. Спектры ВРАФ с числом аннигиляционных событий $\geq 10^6$ были разложены на несколько компонентов с помощью вычислительной про-

[¶] E-mail: kavetsky@yahoo.com

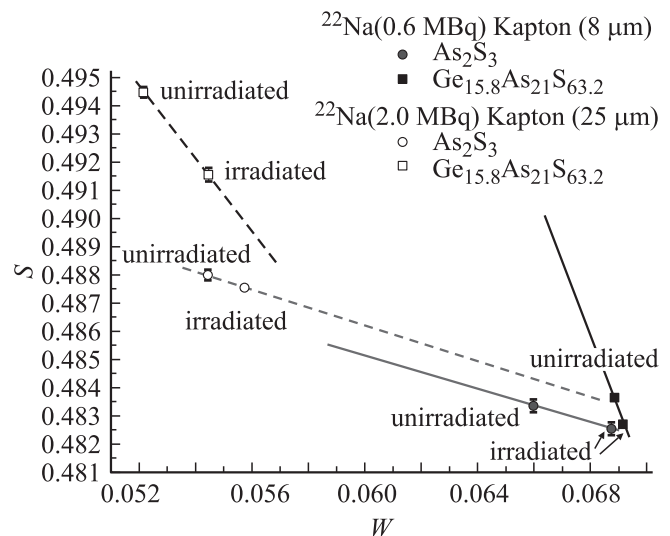
цедуры PATFIT-88/POSITRONFIT [18]. Спектры ДУАЛ регистрировались с помощью Ge-детектора, имевшего разрешение 1.9 кэВ (FWHM) для энергии 1.274 МэВ. Спектральная аннигиляционная линия с энергией в максимуме 0.511 МэВ обрабатывалась по так называемому алгоритму Gold для получения численных значений S и W параметров [19]. Все измерения проводились при комнатной температуре.

2. Результаты и обсуждение

Результаты измерений ВРАФ, полученные с помощью источника позитронов 2.0 МБк для необлученного и γ -облученного ХСП As_2S_3 , согласуются с данными, приведенными в работе [20]. Были „реконструированы“ следующие значения времен жизни позитронов τ_i и относительных интенсивностей I_i для необлученного образца (в скобках приведены погрешности): $\tau_1 = 0.160(0.008)$ нс, $I_1 = 0.220(0.016)$; $\tau_2 = 0.358(0.003)$ нс, $I_2 = 0.774(0.015)$ и $\tau_3 = 3.364(0.247)$ нс, $I_3 = 0.006(0.001)$. Для облученного образца мы получили близкие к указанным численные значения: $\tau_1 = 0.162(0.005)$ нс, $I_1 = 0.247(0.012)$; $\tau_2 = 0.355(0.002)$ нс, $I_2 = 0.743(0.012)$ и $\tau_3 = 3.612(0.124)$ нс, $I_3 = 0.010(0.001)$. Видно, что изменения величин τ_2 и I_2 находятся в пределах экспериментальной погрешности. Рассчитанное по экспериментальным данным среднее время жизни $\tau_{av} = (\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2) / (I_1 + I_2)$ составляет для необлученного образца $\tau_{av} = 0.314(0.005)$ нс, а для облученного образца $\tau_{av} = 0.307(0.005)$ нс, т.е. радиационно-индуцированные изменения τ_{av} также находятся в пределах погрешности. Отметим, что в необлученном материале ХСП As_2S_3 время жизни позитронов характеризуется значениями $\tau_2 = 0.360$ нс и $I_2 = 0.86$, и после облучения оно изменяется незначительно: $\tau_2 = 0.359$ нс, $I_2 = 0.77$ (измерения проводились через месяц после γ -облучения [20]).

Для ХСП $Ge_{15.8}As_{21}S_{63.2}$ и источника позитронов с активностью 2.0 МБк получены значения τ_i и I_i для необлученного образца (в скобках приведены погрешности): $\tau_1 = 0.170(0.007)$ нс, $I_1 = 0.254(0.015)$; $\tau_2 = 0.379(0.003)$ нс, $I_2 = 0.736(0.015)$ и $\tau_3 = 3.449(0.163)$ нс, $I_3 = 0.010(0.001)$. Эти численные значения изменяются весьма незначительно после облучения: $\tau_1 = 0.151(0.007)$ нс, $I_1 = 0.228(0.012)$; $\tau_2 = 0.367(0.002)$ нс, $I_2 = 0.762(0.012)$ и $\tau_3 = 3.422(0.168)$ нс, $I_3 = 0.010(0.001)$. Среднее время жизни позитронов для необлученного образца составляет $\tau_{av} = 0.325(0.005)$ нс, а для облученного образца $\tau_{av} = 0.317(0.005)$ нс.

Величина $\tau_{av} = 0.224(0.005)$ нс практически не изменилась после облучения образцов ХСП As_2S_3 , когда мы воспользовались источником позитронов с активностью 0.6 МБк: $\tau_{av} = 0.214(0.005)$ нс; весьма близкие к указанным значения $\tau_{av} = 0.221(0.005)$ и $0.219(0.005)$ нс были получены для необлученного и облученного материалов ХСП $Ge_{15.8}As_{21}S_{63.2}$.



Зависимость доплеровских параметров S от W для исследуемых ХСП в необлученном (unirrad.) и γ -облученном (irrad.) состояниях при двух различных активностях источника позитронов ^{22}Na (0.6 и 2.0 МБк) и толщинах каптоновой пленки (8.0 и 25.0 мкм).

Очень низкая интенсивность так называемого долгоживущего компонента $I_3(\tau_3) \approx 1.0\%$ свидетельствует об отсутствии аннигиляции орто-позитрония (o-Ps) в структуре ХСП [21]. Наличие этого компонента, вероятнее всего, связано с аннигиляцией o-Ps в самом источнике позитронов ^{22}Na и в каптоновой пленке.

Альтернативой методу ВРАФ может служить метод ДУАЛ. С его помощью обнаружены радиационно-индуцированные изменения доплеровских параметров S и W (детальное описание характеристических параметров S и W приведено в работах [22–25]). Параметры S и W обусловлены аннигиляцией позитронов главным образом с электронами химических связей и остовными электронами. Для анализа дефектности материала используют взаимную зависимость параметров S и W (см., например, [23,26–28]); на рисунке приведены численные значения S и W для исследуемых ХСП. Данные по зависимости S от W для ХСП As_2S_3 и $Ge_{15.8}As_{21}S_{63.2}$ приведены в работе [22]; в этих экспериментах активность источника позитронов была равна 2.0 МБк.

Значения S и W , полученные с использованием источника позитронов активностью 0.6 МБк, для необлученного ХСП As_2S_3 составили $S = 0.48338(2.3 \cdot 10^{-4})$, $W = 0.06596(1.3 \cdot 10^{-4})$. После облучения эти параметры изменили свои значения: $S = 0.48256(2.4 \cdot 10^{-4})$, $W = 0.06872(1.4 \cdot 10^{-4})$. Параметры $S = 0.48368(1.6 \cdot 10^{-4})$ и $W = 0.06879(1.0 \cdot 10^{-4})$, полученные для ХСП $Ge_{15.8}As_{21}S_{63.2}$, претерпели после облучения изменения, подобные указанным здесь для ХСП As_2S_3 : $S = 0.48266(1.8 \cdot 10^{-4})$, $W = 0.06909(1.0 \cdot 10^{-4})$ (в скобках приведены погрешности).

Наклон прямых линий S – W -графиков до и после облучения практически одинаков (см. рисунок). Его величина не зависит от активности источника позитронов ^{22}Na и толщины каптоновой пленки: изменение „геометрии“, связанное с различиями параметров источников, практически не влияет ни на угол наклона линий S – W -графиков, ни на радиационно-индуцированные изменения численных значений параметров S и W . Этот факт свидетельствует о надежности проведенных измерений.

Радиационно-индуцированные структурные превращения в матрице ХСП могут происходить по бездефектному механизму (так называемая модель Танаки [29]). В этом случае структурные изменения возникают в основном за счет смещения мостиковых атомов. Если же радиационно-индуцированные структурные превращения происходят по дефектному механизму, где образование дефектов связано с разрывом атомных связей в стеклообразующей матрице, то дефектами являются пары отрицательно и положительно заряженных атомов с нарушенной координацией и переменной валентностью (*valence alternation pairs* — VAPs) [30–32].

Для ХСП $\text{Ge}_{15.8}\text{As}_{21}\text{S}_{63.2}$ показано [14,33], что доминирующим типом радиационно-индуцированных дефектов являются координационные топологические дефекты (*coordination topological defects* — CTDs) или VAPs (Ge_3^- , As_4^+) (нижний индекс соответствует координационному числу, верхний — заряду). Появление таких дефектов связано с основной реакцией переключения химических связей Ge-S на As-S ; также не исключается наличие дефектов CTDs (Ge_3^- , S_3^+) за счет дополнительной реакции переключения химических связей Ge-S на S-S [14,33]. Отметим, что пары CTDs (Ge_3^- , S_3^+) являются доминирующим типом радиационно-индуцированных дефектов в ХСП системы Ge-Sb-S , где за радиационно-структурные изменения отвечает исключительно подсистема Ge-S [34–37]. В случае ХСП As_2S_3 радиационно-индуцированные структурные превращения, скорее всего, происходят по уже упоминавшемуся бездефектному механизму [29], и тогда радиационно-структурные изменения вызваны смещениями атомов серы в мостиках As-S-As [22]. Вероятно, различные механизмы радиационно-индуцированных структурных превращений в матрицах ХСП (бездефектный — для As_2S_3 и дефектный — для $\text{Ge}_{15.8}\text{As}_{21}\text{S}_{63.2}$) приводят к изменениям углов наклона линейных зависимостей S от W , полученных для различных материалов (см. рисунок).

Уменьшение S и увеличение W для γ -облученных образцов свидетельствует об уменьшении размера и(или) концентрации пустот в структуре материала (см., например, [23,26]). В случае координационных дефектов (или VAPs) уменьшение размера и(или) концентрации пустот может происходить из-за кулоновского притяжения между отрицательно и положительно заряженными центрами. Такое уменьшение, рассмотренное в рамках модели Танаки, имеет место благодаря смещению мостиковых атомов, которое приводит к структурной релак-

сации стекла [29]. Этот вывод подтверждает гипотезу о радиационно-индуцированной модификации („осадки“ — „*shrinkage*“) стеклообразующей матрицы ХСП [20,38].

3. Заключение

Методами позитронной аннигиляционной спектроскопии исследованы необлученные и γ -облученные ХСП As_2S_3 и $\text{Ge}_{15.8}\text{As}_{21}\text{S}_{63.2}$. Использовались методики измерений ВРАФ и ДУАЛ при двух различных активностях источника позитронов ^{22}Na (0.6 и 2.0 МБк) и толщинах каптоновой пленки (8.0 и 25.0 мкм). Точность измерений ВРАФ оказалась недостаточной для изучения радиационно-стимулированных процессов в ХСП. Применение метода ДУАЛ позволило детектировать радиационно-структурные изменения в ХСП.

Авторы выражают благодарность доктору Йозефу Криштяку (Институт физики Академии наук Словакии) за постоянный интерес к данной работе и полезные советы при обсуждении результатов. Т.С. Кавецкий благодарит SAIA (Slovak Academic Information Agency) за финансовую поддержку при проведении научных исследований в Институте физики Академии наук Словакии, а О. Шауша благодарит фонд VEGA Словакии (проект № 2/0099/10). Образцы для исследований в необлученном и γ -облученном состоянии были приготовлены в рамках совместных проектов (№ 0106U007386 и № 0109U007446с) между ДГПУ им. Ивана Франко (Дрогобыч, Украина) и НПП „Карат“ (Львов, Украина) при финансовой поддержке МОН Украины (№ 0106U007385 и № 0109U007445).

Работа частично поддержана ГФФИ Украины (№ Ф40.2/019) и РФФИ (№ 11-02-90420-Украина, № 11-02-91341-Германия, № 12-02-97029-Поволжье и № 12-02-00528-а).

Список литературы

- [1] M. Popescu. J. Optoelectron. Adv. Mater., 7 (4), 2189 (2005).
- [2] J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal. J. Non-Cryst. Sol., 256&257, 6 (1999).
- [3] B. Bureau, X.H. Zhang F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H.-Li Ma, C. Boussard-Plédel, J. Lucas, P. Lucas, D. Le Coq, M.R. Riley, J.H. Simmons. J. Non-Cryst. Sol., 345-346, 276 (2004).
- [4] I.D. Aggarwal, J.S. Sanghera. J. Optoelectron. Adv. Mater., 4 (3), 665 (2002).
- [5] S. Mauriceon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A.J. Faber, X.H. Zhang, W. Geliesen, J. Lucas. J. Non-Cryst. Sol., 355, 2074 (2009).
- [6] J.E. Harries, H.E. Brindley, P.J. Sagoo, R.J. Bantges. Nature, 410, 355 (2001).
- [7] R.Ya. Golovchak, Cz. Gorecki, A. Kozdras, O.I. Shpotyuk. Sol. St. Commun., 137, 67 (2006).
- [8] R. Golovchak, A. Kozdras, O. Shpotyuk. J. Non-Cryst. Sol., 356, 1149 (2010).

- [9] O.I. Shpotyuk, R.Ya. Golovchak. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 704 (2006).
- [10] R.Ya. Golovchak, A. Kozdras, Cz. Gorecki, O.I. Shpotyuk. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 4960 (2006).
- [11] В.И. Графутин, Е.П. Прокопьев. *УФН*, **172**(1), 67 (2002).
- [12] В.И. Графутин, О.В. Илюхина, Г.Г. Мясищев, Е.П. Прокопьев, С.П. Тимошенков, Ю.В. Фунтиков, Ю.А. Чаплыгин. *Наноструктуры. Математическая физика и моделирование*, **2**(2), 15 (2010).
- [13] T. Kavetskyu, O. Shpotyuk, I. Kaban, W. Hoyer. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **9**(10), 3247 (2007).
- [14] T. Kavetskyu, M. Vakiv, O. Shpotyuk. *Radiation Measurements*, **42**, 712 (2007).
- [15] T. Kavetskyu, I. Kaban, O. Shpotyuk, W. Hoyer, V. Tsmots. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **289**, 012007 (2011).
- [16] V. Balitska, J. Filipecki, O. Shpotyuk, J. Swiatek, M. Vakiv. *J. Non-Cryst. Sol.*, **287**, 216 (2001).
- [17] O.I. Shpotyuk, T.S. Kavetskyu, A.P. Kovalskiy, R.V. Lutziv, V. Pamukchieva. *Ukr. Fiz. Zh.*, **46**(4), 495 (2001).
- [18] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O.E. Mogensen, N.J. Pedersen. *Comp. Phys. Commun.*, **23**, 307 (1981).
- [19] P. Bandzūch, M. Morhác, J. Krištiak. *Nucl. Instr. Meth. A*, **384**, 506 (1997).
- [20] V. Balitska, Ya. Shpotyuk, J. Filipecki, O. Shpotyuk, M. Iovu. *J. Non-Cryst. Sol.*, **357**, 487 (2011).
- [21] K.-S. Liao, H. Chen, S. Awad, J.-P. Yuan, W.-S. Hung, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, C.-C. Hu, Y.C. Jean. *Macromolecules*, **44**, 6818 (2011).
- [22] T. Kavetskyu, V. Tsmots, O. Šauša, A.L. Stepanov. *Phys. Status Solidi C*, **9**(12), 2420 (2012).
- [23] P. Hautojärvi, C. Corbel. In: A. Dupasquier, A.P. Mills, jr. (eds), *Positron Spectroscopy of Solids, Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*, Course CXXXV. (Amsterdam-Oxford-Tokyo-Washington DC, 1995) p. 491.
- [24] G.P. Karwasz, A. Zecca, R.S. Brusa, D. Pliszka. *J. Alloys Comp.*, **382**, 244 (2004).
- [25] H.G. Priesmeyer, G. Bokuchava. *Mater. Sci. Eng. A*, **437**, 54 (2006).
- [26] P.E. Lhuillier, T. Belhabib, P. Desgardin, B. Courtois, T. Sauvage, M.F. Barthe, A.L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier. *J. Nucl. Mater.*, **433**, 305 (2013).
- [27] M.A. Misheva, N. Djourelov, F.M.A. Margaca, I.M. Miranda Salvado, G. Passage. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 6313 (1996).
- [28] M. Misheva, N. Djourelov, Tzv. Kotlarova, D. Elenkov, G. Passage. *Thin Sol. Films*, **283**, 26 (1996).
- [29] K. Tanaka. *ФТП*, **32**(8), 964 (1998).
- [30] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1504 (1976).
- [31] С.А. Дембовский, А.С. Зюбин, Ф.В. Григорьев. *ФТП*, **32**(8), 944 (1998).
- [32] Л.П. Казакова, К.Д. Цэндин. *ФТП*, **33**(7), 866 (1999).
- [33] T.S. Kavetskyu. *Semicond. Phys. Quantum Electron.&Optoelectron.*, **16**(1), 27 (2013).
- [34] A. Kovalskiy, H. Jain, A. Miller, R. Ya. Golovchak, O.I. Shpotyuk. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22930 (2006).
- [35] T. Kavetskyu, O. Shpotyuk, I. Kaban, W. Hoyer. *J. Chem. Phys.*, **128**(24), 244514 (2008).
- [36] T. Kavetskyu, O. Shpotyuk, V. Balitska, G. Dovbeshko, I. Blonskyu, I. Kaban, W. Hoyer, M. Iovu, A. Andriesh. *Proc. SPIE*, **7142**, 71420B (2008).

[37] Т.С. Кавецкий. *ФТП*, **45**(4), 506 (2011).

[38] T. Kavetskyu, O. Shpotyuk, I. Kaban, W. Hoyer, J. Filipecki, M. Iovu. *J. Non-Cryst. Sol.*, **355**, 1801 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

On the application of positron annihilation spectroscopy methods for investigation of radiation-stimulated processes in chalcogenide vitreous semiconductors

T.S. Kavetskyu^{†*}, V.M. Tsmots[†], O. Šauša^{*}, A.L. Stepanov^{□•}

[†] Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, 82100 Drohobych, Ukraine

^{*} Institute of Physics of Slovak Academy of Sciences, 84511 Bratislava, Slovakia

[□] Kazan Physical-Technical Institute of Russian Academy of Sciences,

420029 Kazan, Russia

[•] Kazan Federal University,

420008 Kazan, Russia

Abstract In this work, the unirradiated and γ -irradiated (average energy $E = 1.25$ MeV and accumulated dose $\Phi = 2.41$ MGy) chalcogenide vitreous semiconductors (ChVSs) As_2S_3 and $Ge_{15.8}As_{21}S_{63.2}$ have been investigated by means of the positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) and by measuring the Doppler broadening of the 0.511 MeV annihilation line (DBAL). Two ^{22}Na positron sources having the activity 0.6 and 2.0 MBq and thicknesses of Kapton foil 8.0 and 25.0 μm , respectively, have been applied. It has been shown that the observed radiation-induced changes of PALS parameters for the ChVSs are within experimental error of the measurements. The DBAL method is appeared to be more effective and accurate for studying the radiation-stimulated processes in ChVSs.