

УДК 539.216.2

Дослідження радіаційно-індукованих процесів у халькогенідних склоподібних напівпровідниках методом вимірювання магнітної сприйнятливості

Цмоць В. М., Кавецький Т. С., Паньків Л. І.

kavetskyu@yahoo.com

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
Лабораторія матеріалів твердотільної мікроелектроніки,
вул. І.Франка 24, м. Дрогобич, 82100

У роботі вперше досліджено вплив ^{60}Co γ -опромінення на концентрацію магніто-впорядкованих кластерів та парамагнітних центрів в одному кластері для халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) As_2S_3 та $\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$ з використанням вимірювання магнітної сприйнятливості за методом Фарадея при температурах 293 та 77 К і моделі Ланжевена. Встановлено, що результати магнітних вимірювань для досліджуваних сплавів ХСН добре корелюють з відомими в літературі результатами спектроскопії електронного парамагнітного резонансу для склоподібного As_2S_3 та германієвих стекол в системі $\text{Ge} - \text{S}$ у неопроміненому та γ -опроміненому станах.

1. Вступ

Перші систематичні дослідження парамагнітних дефектів викликаних γ -опроміненням (джерело ^{60}Co , діапазон поглинутої дози $10^4 - 10^6$ Gy) у халькогенідних склоподібних напівпровідниках (ХСН) бінарних ($\text{Ge} - \text{Se}(\text{S})$, $\text{As} - \text{Se}(\text{S})$, $\text{P} - \text{Se}$) та потрійних ($\text{Cu} - \text{As} - \text{Se}$, $\text{Ag} - \text{As} - \text{S}$, $\text{Sb} - \text{Ge} - \text{Se}$, $\text{Ge} - \text{S} - \text{Se}$, $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{Se}$, $\text{As} - \text{Se} - \text{S}$, $\text{Bi} - \text{Ge} - \text{Se}(\text{S})$ і $\text{P} - \text{Ge} - \text{S}$ та ін.) систем і в елементарному склоподібному Se при температурі 77 К були проведені у 1987 році Чепельовою [1] з використанням методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Парамагнітні радіаційні дефекти (ПРД) інтерпретувалися як обірвані зв'язки, створені внаслідок радіаційно-індукованого розриву хімічного зв'язку. Основними властивостями ПРД вважалися наступні [1]: (i) навіть при найбільшій дозі опромінення для елементарного склоподібного Se густина спінів N_S є незначною, а для всіх інших систем спостерігається дуже слабкий сигнал ЕПР ($N_S \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$); проте незначна (2-3 ат.%) добавка Ge веде до помітного зростання N_S (зокрема, $N_S \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ для $\text{Ge}_3\text{Se}_{97}$ при дозі $5 \cdot 10^4$ Gy); (ii) процес температурного відпаду ПРД строго залежить від хімічного складу ХСН; (iii) концентрація ПРД зростає з ростом дози опромінення не досягаючи цьому насичення; (iv) у бінарних системах спостерігається подібність ЕПР параметрів, температурного відпаду і композиційної поведінки для радіаційно-індукованих парамагнітних станів з фото-індукованими парамагнітними станами (у тому числі для модельного скла As_2S_3), що свідчить про наявність структурних дефектів однакової природи, які є причиною появи радіаційно- і фото-індукованих сигналів ЕПР; (v) взаємодія парамагнітних радіаційних дефектів з хімічними добавками залежить від того чи вони є складоутворюючим елементом чи ні (зокрема, складоутворююча добавка Cu в $\text{As} - \text{Se}$ та Sb в $\text{Ge} - \text{Se}$ може привести до перебудови структури ПРД; складоутворююча добавка Ag в $\text{As} - \text{S}$ та Bi в

$\text{Ge} - \text{Se}$ може привести до зменшення густини спінів ПРД, тоді як не складоутворюючі добавки Mn^{2+} в $\text{Cu} - \text{As} - \text{Se}$ та Ce^{3+} в $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{Se}$ призводять тільки до зменшення густини спінів ПРД).

У роботах [2,3] для скла As_2S_3 підтверджено спостереження γ -індукованого сигналу ЕПР при температурі 77 К, в той час як при температурі 300 К γ -індукований сигнал ЕПР відсутній. Проте, в германієвих ХСН, зокрема в системі $\text{Ge} - \text{S}$ [4], γ -індукований сигнал ЕПР спостерігався при кімнатній температурі, причому густина спінів N_S змінювалася в межах $10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, в залежності від хімічного складу стекол.

Парамагнітні центри можуть утворювати магнітні нанокластери в матеріалі, магнітні моменти яких можна оцінити використовуючи модель Ланжевена [5]. Метою даної роботи є дослідження впливу ^{60}Co γ -опромінення на концентрацію магніто-впорядкованих кластерів та парамагнітних центрів в одному кластері для ХСН As_2S_3 та $\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$ з використанням вимірювання магнітної сприйнятливості (МС) при температурах 293 та 77 К і моделі Ланжевена. Встановлено, що результати магнітних вимірювань для досліджуваних сплавів ХСН добре корелюють з відомими в літературі результатами спектроскопії ЕПР для склоподібного As_2S_3 [2,3] та германієвих стекол системи $\text{Ge} - \text{S}$ [4] у неопроміненому та γ -опроміненому станах.

2. Експериментальні результати, розрахунки та їх аналіз

Монолітні зразки ХСН синтезувалися по загальноприйнятій методиці охолодження розплаву [6]. Синтезовані стекла відпалювалися при температурах на 20-30 К нижчих від температури склування T_g для досягнення кращої гомогенності та зняття внутрішніх напружень, які неминуче виникають в процесі охолодження розплаву ($T_g = 465$ К для As_2S_3 [6] та $T_g = 680$ К для $\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$ [6]). Про аморфність зраз-

ків свідчили характерний раковистий злом, дані рентгенофазового аналізу (одержаних на дифрактометрі HZG-4a) та відсутність неоднорідностей зразків (досліджених на інфрачервоному мікроскопі МІК-4). Товщина зразків становила приблизно 1 мм. Опромінення зразків ХСН проводилось γ -квантами з середньою енергією 1.25 MeV та поглинутою дозою 2.41 MGy при звичайних умовах стаціонарного поля радіації, створеного в замкнутій циліндричній ємкості з концентричним розміщенням радіонукліда ^{60}Co [7]. За весь час опромінення (2-3 місяці) максимальна температура в радіаційній камері не перевищувала 320-330 К. Вимірювання МС зразків проводилось методом Фарадея [8] в магнітних полях 0.5–4.0 kOe при температурах 293 та 77 К. Максимальна похибка вимірювань не перевищувала 3 % при хорошій відтворюваності результатів вимірювання.

На рис. 1 показано залежність магнітної сприйнятливості від напруженості зовнішнього магнітного поля зразків As_2S_3 та $\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$ у неопроміненому та γ -опроміненому станах при температурах 293 та 77 К. Як і очікувалося, для обох досліджуваних сплавів при азотній температурі криві $\chi(H)$ зсуваються в сторону зростання парамагнетизму. Цей ефект краще спостерігається для неопроміненних зразків при малих полях (0.5–1.0 kOe). Зі збільшенням напруженості зовнішнього магнітного поля ефект затухає для склоподібного As_2S_3 , але залишається помітним для германієвого скла $\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$. При порівнянні кривих $\chi(H)$ для неопроміненого та γ -опроміненого зразків чітко видно, що для As_2S_3 криві $\chi(H)$ зсуваються в сторону зростання діамagnetизму (найбільш ймовірно за рахунок зростання неупорядкованості сітки скла під дією опромінення), то-

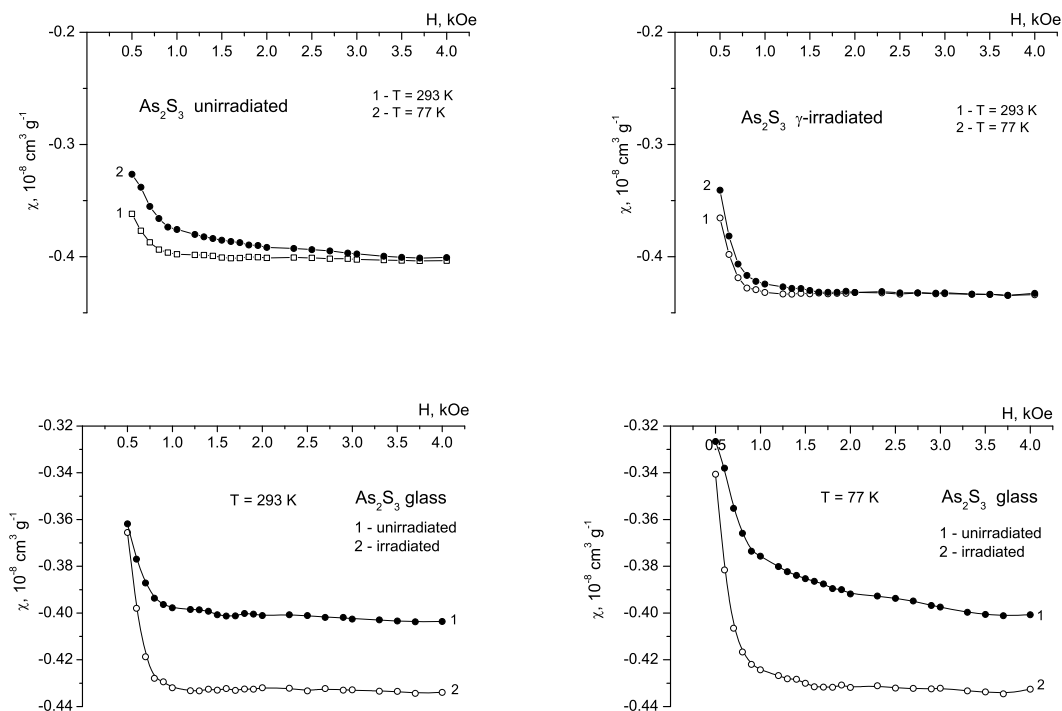
ді як для германієвого скла $\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$ криві $\chi(H)$ зсуваються в сторону зростання парамагнетизму (очевидно за рахунок більш ефективного виникнення ПРД при добавці в матрицю скла атомів германію, що також спостерігалось при застосуванні методу ЕПР [1,4] і відзначалося вище).

На рис. 2 приведено алгоритм опису магнітної сприйнятливості $\chi(H)$ з використанням моделі Ланжевена [5] та типовий приклад підгонної кривої експериментальних значень для склоподібного As_2S_3 при $T = 293$ К. Оцінені концентрації магніто-впорядкованих кластерів N_{cl} та парамагнітних центрів в одному кластері N_0 для досліджуваних ХСН у неопроміненому та γ -опроміненому станах при температурах 293 та 77 К подано в таблиці 1. З таблиці слідує, що для скла As_2S_3 концентрація парамагнітних центрів в одному кластері N_0 не змінюється після γ -опромінення зразка при кімнатній температурі, проте спостерігається зростання значень N_0 при азотній температурі після γ -опромінення зразка. Аналогічний результат показали дослідження радіаційно-індукованих змін сигналу ЕПР для склоподібного As_2S_3 [2,3]. У випадку германієвого скла $\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$ вже при кімнатній температурі спостерігається помітне зростання концентрації парамагнітних центрів в одному кластері N_0 , навіть більш помітне ніж при азотних температурах, знову ж таки у добрій узгодженості з поведінкою сигналу ЕПР для германієвих стекл системи $\text{Ge} - \text{S}$ при 300 К [1,4].

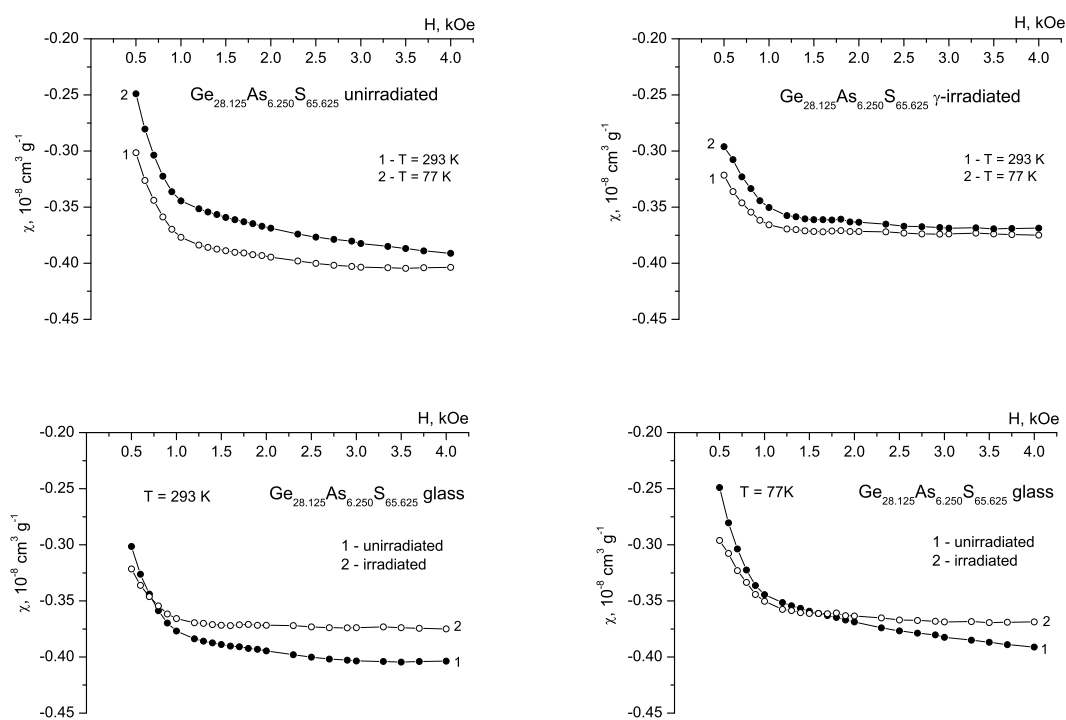
Слід зауважити, що добуток $N_{cl} \times N_0$ дає порядок концентрації парамагнітних центрів $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (табл. 1), що також добре корелює з літературними значеннями $10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, отриманих методом ЕПР [1,4].

Табл. 1. Оцінені концентрації магніто-впорядкованих кластерів N_{cl} та парамагнітних центрів в одному кластері N_0 для досліджуваних ХСН.

As_2S_3	неопромінений (293 К)	γ -опромінений (293 К)
$N_{cl}, \text{ cm}^{-3}$	2.4×10^{11}	3.6×10^{11}
$N_0, 1/\text{cluster}$	936.9×10^5	936.6×10^5
As_2S_3	неопромінений (77 К)	γ -опромінений (77 К)
$N_{cl}, \text{ cm}^{-3}$	2.3×10^{12}	1.9×10^{12}
$N_0, 1/\text{cluster}$	28.6×10^5	205.8×10^5
$\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$	неопромінений (293 К)	γ -опромінений (293 К)
$N_{cl}, \text{ cm}^{-3}$	7.5×10^{11}	3.4×10^{11}
$N_0, 1/\text{cluster}$	130.0×10^5	425.7×10^5
$\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$	неопромінений (77 К)	γ -опромінений (77 К)
$N_{cl}, \text{ cm}^{-3}$	4.1×10^{12}	2.2×10^{12}
$N_0, 1/\text{cluster}$	29.1×10^5	32.2×10^5



(a)

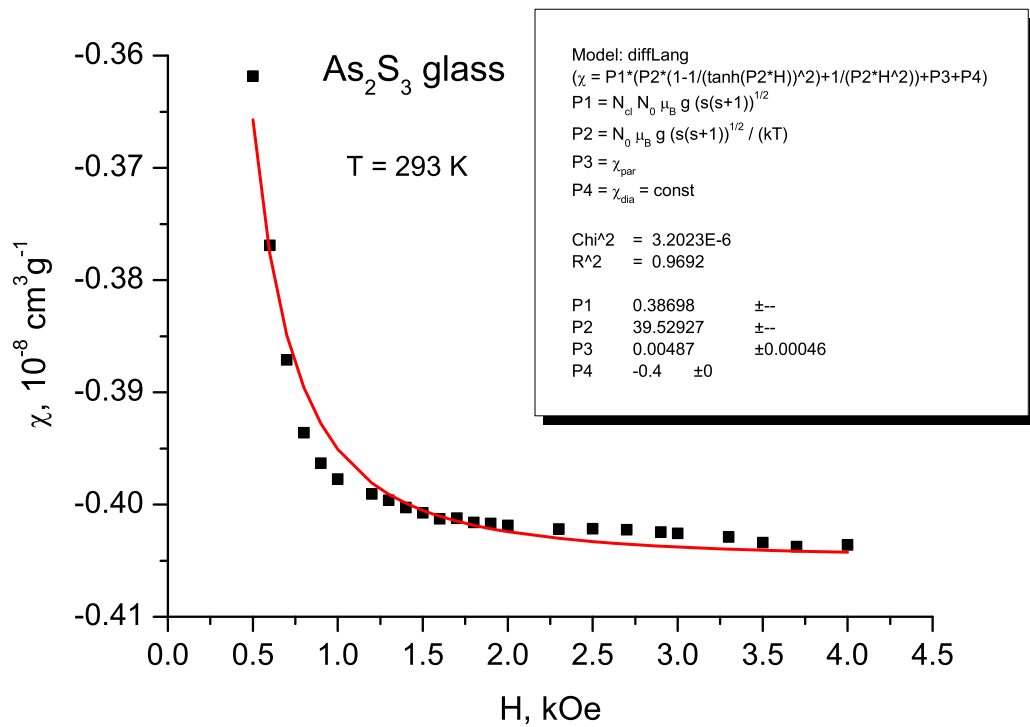


(b)

Рис. 1. Залежність магнітної сприйнятливості від напруженості зовнішнього магнітного поля зразків (a) As_2S_3 та (b) $\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$ у неопромінену та γ -опромінену станах при температурах 293 та 77 K

$$\begin{aligned}\chi &= N_{cl} m_{cl} L' \left(\frac{m_{cl} H}{kT} \right) + \chi_{para} + \chi_{dia} \\ m_{cl} &= N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)} \\ \chi &= N_{cl} N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)} L' \left(\frac{N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)} H}{kT} \right) + \chi_{para} + \chi_{dia} \\ \chi &= P1 L' (P2 H) + P3 + P4 \\ P1 &= N_{cl} N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)} \Rightarrow N_{cl} = \frac{P1}{N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)}} = \frac{P1}{kT P2} \\ P2 &= \frac{N_0 \mu_B g \sqrt{s(s+1)}}{kT} \Rightarrow N_0 = \frac{kT P2}{\mu_B g \sqrt{s(s+1)}} \\ P3 &= \chi_{para} \\ P4 &= \chi_{dia}\end{aligned}$$

(a)



(b)

Рис. 2. (а) Алгоритм опису магнітної сприйнятливості $\chi(H)$ за моделлю Ланжевена [5] (N_{cl} – концентрація магніто-впорядкованих кластерів, m_{cl} – магнітний момент одного такого кластера (в першому наближенні вважається, що магнітні моменти кластерів однакові), $L'(x)$ – похідна функції Ланжевена ($L = (\coth \alpha - 1/\alpha)$, $\alpha = MH/kT$, M – намагніченість), k – стала Больцмана, T – температура, χ_{para} – парамагнітна складова МС, χ_{dia} – діамагнітна складова МС, N_0 – кількість парамагнітних центрів в одному магнітному кластері, μ_B – магнетон Бора, g – g -фактор (для оцінки прийнято $g=2$), s – спин парамагнітного центру, із яких складається кластер (для оцінки прийнято $s = 1/2$)) та **(б)** типовий приклад підгоночної кривої (суцільна лінія) експериментальних значень (квадратики) для склоподібного As₂S₃ при $T=293$ K

3. Висновки

Вперше досліджено вплив ^{60}Co γ -опромінення на концентрацію магніто-впорядкованих кластерів N_{cl} та парамагнітних центрів в одному кластері N_0 для ХСН As_2S_3 та $\text{Ge}_{28.125}\text{As}_{6.250}\text{S}_{65.625}$ з використанням вимірювання магнітної сприйнятливості при температурах 293 та 77 К і моделі Ланжевена. Встановлено, що результати магнітних вимірювань для досліджуваних сплавів ХСН добре корелюють з відомими в літературі результатами спектроскопії ЕПР для склоподібного As_2S_3 та германієвих стекол системи $\text{Ge}-\text{S}$ у неопроміненому та γ -опроміненому станах.

Зразки для дослідження у неопроміненому та γ -опроміненому станах приготувані в рамках спільних проектів (#0106U007386 і #0109U007446с) між Дрогобицьким державним педагогічним університетом імені Івана Франка (Дрогобич, Україна) і Науково-виробничим підприємством “Карат” (Львів, Україна) за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (#0106U007385 і #0109U007445). Робота також частково підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень України (#Ф40.2/019) та Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України (#0111U001021).

Бібліографія

- [1] Chepelova I.V. Paramagnetic radiation defects in chalcogenide glasses and glassy Se // J. Non-Cryst. Solids. — 1987. — **97–98**. — P. 1179–1182.
- [2] Shpotyuk O.I., Matkovskii A.O. Radiation-stimulated processes in vitreous arsenic trisulphide // J. Non-Cryst. Solids. — 1994. — **176**. — P. 45–50.
- [3] Shpotyuk O.I., Matkovskii A.O. Radiation-optical properties of vitreous As_2S_3 // Opto-Electron. Rev. — 1994. — **2**, № 4. — P. 100–103.
- [4] Zhilinskaya E.A., Lazukin V.N., Valeev N.Kh., Oblasov A.K. $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ glasses. Defects, density and structure // J. Non-Cryst. Solids. — 1990. — **124**. — P. 48–62.
- [5] Цмоць В.М., Литовченко П.Г., Павловская Н.Т., Павловский Ю.В., Островский И.П. Исследование и моделирование магнитной восприимчивости нитевидных кристаллов Si и $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ // ФТП. — 2010. — **44**, № 5. — P. 649–653.
- [6] Фельц А. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. — М.: Мир, 1986. — 558 с.
- [7] Kavetsky T., Kaban I., Shpotyuk O., Hoyer W., Tsmots V. On the structural-optical correlations in radiation-modified chalcogenide glasses // J. Phys.: Conf. Ser. — 2011. — **289**. — P. 012007(1)–012007(6).
- [8] Цмоць В.М., Паньків І.С., Паньків Л.І., Павловський Ю.В., Петренко В.В., Кавецький Т.С., Лабовка Д.В., Лучкевич М.М., Охримович Р.В., Салань В.П., Цюпер М.В. Пристрій для вимірювання магнітної сприйнятливості матеріалів // Патент України на винахід № 77284 від 15.11.2006.