

К. ф.-м. н. Т. С. КАВЕЦКИЙ, д. ф.-м. н. О. И. ШПОТЮК,
д. ф.-м. н. П. Г. ЛИТОВЧЕНКО, д. ф.-м. н. В. М. ЦМОЦЬ

Украина, г. Львов, НПП «Карат»;
Дрогобычский гос. педагогический ун-т им. И. Франко;
г. Киев, Институт ядерных исследований НАНУ
E-mail: kavetskyu@yahoo.com

Дата поступления в редакцию
24.06 2008 г.

Оппонент д. ф.-м. н. А. В. СТРОНСКИЙ
(ИФП им. В. Е. Лашкарева, г. Киев)

РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНОЙ СЕТКИ ХАЛЬКОГЕНИДНОГО СТЕКЛА

Изучено влияние γ -излучения на структурную сетку халькогенидного стекла химического состава $Ge_{15,8}As_{21}S_{63,2}$. Показано, что имеет место радиационно-индуцированное уменьшение хрупкости структурной сетки облученного образца.

Халькогенидные стекла (ХС) известны как перспективные материалы современной оптоэлектроники. Благодаря характерной для них высокой прозрачности в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра они эффективно используются в качестве конструктивных элементов приборов ИК-оптики и оптоволоконных линий связи [1]. Эффекты переключения и памяти в тонких пленках ХС находят свое применение в портативной микроэлектронике [2]. В последнее время интенсивно исследуется возможность использования ХС, легированных редкоземельными элементами, в качестве коммуникационных окон [3]. Ведутся разработки и в направлении использования ХС в качестве активных элементов для оптической записи и воспроизведения информации в высокочастотных носителях информации CD-RW и DVD [4]. Однако, несмотря на широкое практическое использование этих материалов, все еще нерешенной остается проблема посттехнологической структурной модификации стеклообразного состояния вещества для достижения оптимальных эксплуатационных параметров.

Целью данной работы является апробация способа уменьшения хрупкости халькогенидного стекла путем модификации его структурной сетки в поле радиации. Степень хрупкости структурной сетки определялась по отношению минимума и максимума интенсивности излучения в низкочастотном спектре комбинационного (рамановского) рассеяния [5] на образцах химического состава $Ge_{15,8}As_{21}S_{63,2}$, слитки которых синтезированы из расплава традиционным методом охлаждения.

Полученный массивный слиток разрезали алмазной пилой на плоскопараллельные пластины одинаковой толщины, а затем шлифовали и полировали до высокого оптического качества. Для достижения лучшей гомогенности и снятия внутренних напряжений

образцы отжигались при температуре на 20—30 градусов ниже температуры стеклования. Облучение образцов проводилось высокоэнергетическими ^{60}Co γ -квантами со средней энергией 1,25 МэВ при дозе облучения 2,41 МГр. Возбуждение рамановских спектров рассеяния осуществлялось при помощи Kr^{+} -лазера с длиной волны 647,1 нм (мощностью 40 мВт). Спектры регистрировались двухканальным монохроматором SPEX 1403. Исследования проведены при параллельной («vertical-vertical» — VV) и перпендикулярной («vertical-horizontal» — VH) поляризациях света.

На рис. 1 приведены низкочастотные рамановские спектры для немодифицированного образца, измеренные при комнатной температуре в VV- и VH-конфигурациях. В стеклообразных материалах в низкочастотное комбинационное рассеяние вносит вклад релаксационное псевдоупругое рассеяние, уменьшающееся с увеличением частоты ω , и колебательный (бозонный) процесс, интенсивность которого увеличивается с ростом частоты ω и достигает максимального значения (бозонного пика) в области 20—30 cm^{-1} (в зависимости от химического состава стекла). Поэтому минимум интенсивности рамановского рассеяния является следствием наложения минимумов релаксационной и колебательной составляющей процесса и дает информацию о структурных параметрах стекла. Авторы [5] использовали отношение минимума интенсивности бозонного процесса (I_{min}) к его

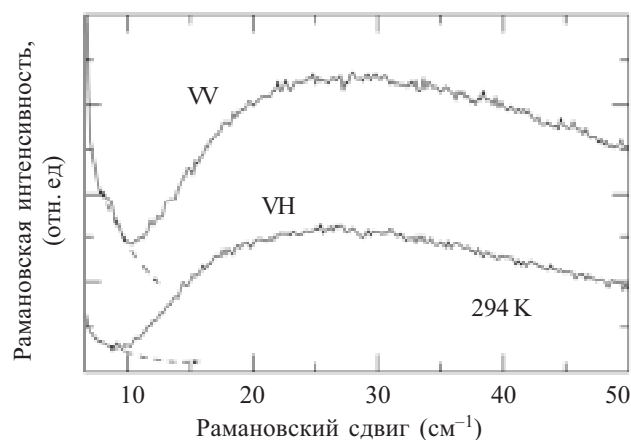


Рис. 1. Низкочастотные рамановские спектры рассеяния для необлученного образца, измеренные при параллельной (VV) и перпендикулярной (VH) поляризациях света

Авторы выражают благодарность за содействие данной работе Украинскому НТЦ и проф. К. Раптусу из Афинского НТУ

максимуму ($I_{\max}$) для определения хрупкости стекла при температуре стеклования. Авторы [6, 7] рассматривали отношение $I_{\min}/I_{\max}$ как относительную степень хрупкости стекла, которая чувствительна к среднему порядку атомной структуры сетки. Как доказательство, авторы [7] продемонстрировали зависимость отношения $I_{\min}/I_{\max}$ от значения среднего координационного числа $\langle r \rangle$ для стекол систем $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ и $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$. Полученная ими зависимость $I_{\min}/I_{\max} = f(\langle r \rangle)$ подтверждает наличие перколяции (изменения) жесткости в структурной сетке стекла при $\langle r \rangle = 2,4$, что полностью согласуется с теорией напряжения среднего поля [8, 9].

Из рис. 1 видно, что для VV-поляризации наблюдается дополнительное псевдоупругое рассеяние света, которое удовлетворительно описывается моделью рассеяния T-J [10] (на рисунке схематически показано пунктирными линиями). Аналогичная картина наблюдается и для облученного образца. Сравнение спектров при VV- и VH-поляризации света, позволяет сделать вывод, что для более качественного анализа колебательного вклада и получения отношения $I_{\min}/I_{\max}$ следует рассматривать рамановские спектры, зарегистрированные в VH-конфигурации.

На рис. 2 показаны низкочастотные VH рамановские спектры для необлученного (1) и γ -облученного (2) образцов.

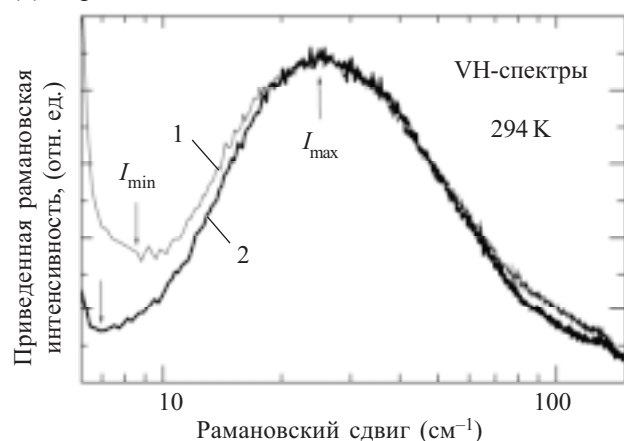


Рис. 2. Низкочастотные VH рамановские спектры рассеяния для необлученного (1) и γ -облученного (2) образцов. Спектры нормированы к интенсивности максимума бозонного пика при 25 см^{-1} (показано стрелкой вверх)

В этом случае бозонный пик можно также интерпретировать как экспериментальное наблюдение особенностей плотности колебательных состояний [11]. По полученным спектрам рассчитаны отношения минимума интенсивности к максимуму. Для необлученного образца $I_{\min}/I_{\max} = 0,51$, для облученного $I_{\min}/I_{\max} = 0,31$, что свидетельствует о радиационно-индуцированном уменьшении относительной степени хрупкости структурной сетки стекла. Также видно, что радиационное воздействие приводит к сдвигу минимума кривой в низкочастотную область, тогда как частотного сдвига максимума не наблюдается. Умень-

шение отношения $I_{\min}/I_{\max}$, сопровождаемое частотным сдвигом минимума колебаний, наблюдалось также и в работе [7] при исследовании низкочастотных VH рамановских спектров стекол систем $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ и $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ в зависимости от их химического состава.

Из полученных нами результатов следует, что при радиационном воздействии на халькогенидное стекло колебательный (бозонный) вклад в рамановское рассеяние в низкочастотной области (5—10 см^{-1}) доминирует над релаксационным вкладом псевдоупругого рассеяния. Уменьшение относительной степени хрупкости можно связать с увеличением плотности колебательных состояний в облученном образце за счет радиационно-индуцированного координационного дефектообразования [12].

Таким образом, установлено, что благодаря радиационной модификации халькогенидного стекла его матрица становится более прочной, при этом колебательный (бозонный) вклад в низкочастотной области спектра доминирует над релаксационным вкладом псевдоупругого рассеяния. Это связано, скорее всего, с увеличением плотности колебательных состояний за счет формирования радиационно-индуцированных координационных топологических дефектов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Sanghera J. S., Aggarwal I. D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review // J. Non-Cryst. Solids.— 1999.— Vol. 256–257.— P. 6—16.
2. Ovshinsky S. R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures // Phys. Rev. Lett.— 1968.— Vol. 21.— P. 1450—1453.
3. Lee T. H., Heo J., Choi Yu. G. et al. Emission properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped in $\text{Ge}_{30}\text{Ga}_{20}\text{As}_{80}\text{S}_{60}$ glass // J. Appl. Phys.— 2004.— Vol. 96.— P. 4827—4832.
4. Ohta T. Phase-change optical memory promotes the DVD optical disks // J. Optoelectron. Adv. Matter.— 2001.— Vol. 3.— P. 609—626.
5. Sokolov A. P., Rossler E., Kisliuk A., Quitmann D. Dynamics of strong and fragile glass formers: Differences and correlation with low-temperature properties // Phys. Rev. Lett.— 1993.— Vol. 71.— P. 2062—2065.
6. Wang Y., Nakamura M., Matsuda O., Muraze K. Rigidity percolation and structure of Ge-Se system // Physica B.— 1999.— Vol. 263–264.— P. 313—316.
7. Wang Y., Nakamura M., Matsuda O., Muraze K. Raman spectroscopy studies on rigidity percolation and fragility in Ge-S(Se) glasses // J. Non-Cryst. Solids.— 2000.— Vol. 266–269.— P. 872—875.
8. Philips J. C. Topology of covalent non-crystalline solids II: Medium-range order in chalcogenide alloys and a-Si(Ge) // J. Non-Cryst. Solids.— 1981.— Vol. 43.— P. 37—77.
9. Thorpe M. F. Continuous deformations in random networks // J. Non-Cryst. Solids.— 1983.— Vol. 57.— P. 355—370.
10. Theodorakopoulos N., Jackle J. Low-frequency Raman scattering by defects in glasses // Phys. Rev. B.— 1976.— Vol. 14.— P. 2637—2641.
11. Sokolov A. P., Kisliuk A., Quitmann D., Duval E. Evaluation of density of vibrational states of glasses from low-frequency Raman spectra // Phys. Rev. B.— 1993.— Vol. 48.— P. 7692—7695.
12. Kavetsky T., Vakiv M., Shpotyuk O. Charged defects in chalcogenide vitreous semiconductors studied with combined Raman scattering and PALS methods // Radiation Measurements.— 2007.— Vol. 42.— P. 712—714.