

Р.Р. Романюк^{1, 2}

Часова стабільність g -індукованих змін краю фундаментального оптичного поглинання аморфних плівок GeSe

¹Західний науковий центр НАН України і МОН України, вул. Матейка, 4, Львів, 79000, Україна,
e-mail: zncnan@mai.lviv.ua

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8а, Львів, 79005, Україна

Вивчено вплив γ -квантів від джерела Co^{60} (1.25 МэВ) на структуру і край фундаментального поглинання аморфних плівок a -GeSe через місяць, рік і 2 роки після дії радіації. Унаслідок γ -опромінення зміни оптичних властивостей наступають при поглинутих дозах 10^4 – 10^6 Гр і супроводжуються низькоенергетичним зміщенням краю фундаментального поглинання та зменшенням оптичної щільності. Спостережувані радіаційно-індуковані ефекти є нестабільними в часі й частково затухають протягом року зберігання в нормальних умовах. Рентгенодифрактографічні дослідження плівок вказують на те, що з часом відбувається структурне впорядкування плівок у ближньому оточенні атомів. Радіаційно-стимульовані зміни фізичних властивостей аморфних конденсатів a -GeSe пояснюються деструкційно-полімеризаційними перетвореннями в структурі плівок.

Ключові слова: GeSe, аморфні плівки, край поглинання, γ -опромінення

Стаття постуила до редакції 25.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Зміни фізичних властивостей халькогенідних систем під дією зовнішніх впливів стали основою для розробки порогових перемикачів, елементів пам'яті, фотоелектричних перетворювачів. [1, 2]. Такі явища в основному пов'язані з їх будовою - високою гнучкістю аморфних сіток, які мають низький рівень координації та порівняно великі внутрішні вільні об'єми [3, 4]. Серед спостережуваних явищ були і такі, які довгий час не знаходили адекватного пояснення або вимагали перегляду встановлених канонів - ефекти самоадаптації (приспособлення) ковалентно-пов'язаних топологічних сіток, роботи над якими інтенсивно ведуться і зараз [4].

Аморфні системи Ge-Se знайшли застосування в якості чутливого середовища для оптичного запису інформації [5]. Оптичні властивості аморфних плівок на основі Ge-Se досліджувалися в [6-8] і як показано в [9-11] чутливі до умов осадження, відпалу та впливу зовнішніх факторів. Радіаційно-індуковане координаційне дефектоутворення, яке завжди вносить додаткову девіацію в розподіл внутрішніх електричних полів, а також відхилення від нормальної атомної координації, може викликати як хімічне впорядкування сітки халькогенідів, якщо при цьому відбувається гомотипне перемикавання

ковалентних хімічних зв'язків в гетеротипні, так і розпорядкування, якщо замість гетеротипних зв'язків формуються гомотипні [4].

Невпорядковані матеріали, які використовують для створення електронних пристроїв, часто піддаються цілеспрямованому або неконтрольованому зовнішньому впливу. Це – додаткова обробка з метою досягнення оптимальних властивостей (пост-технологічна модифікація), а також довготривала експлуатація (старіння). Тому викликає зацікавленість вивчення часової стабільності фізичних властивостей та радіаційно-індукованих ефектів. Попередні результати досліджень щодо впливу γ -опромінення на фізичні властивості плівок a -GeSe наведені в [11, 12].

I. Експериментальна частина

Об'ємні сплави GeSe отримували в кварцових ампулах синтезом вихідних компонент високого класу чистоти при $T = 1000^\circ \text{C}$ протягом 10 год з використанням стандартної методики перемішування розплаву і загартування у холодній воді. Плівкові конденсати отримували на установці ВУП-5 методом дискретного термічного

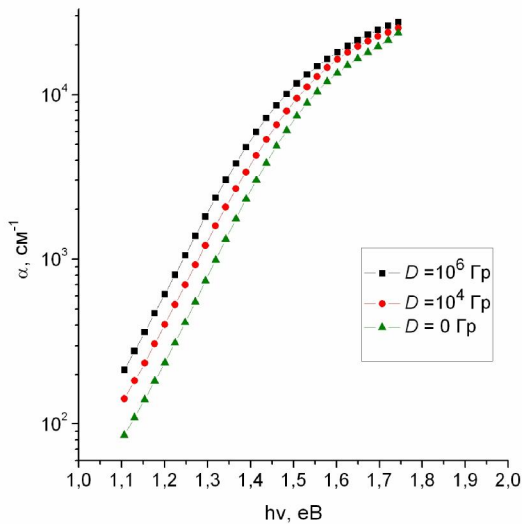
випаровування на підкладки з ситалу та кварцу при температурі $T_{\text{п}} = 293 \text{ К}$ з наступним відпалом у вакуумі при $T = 350 \text{ К}$. Товщину плівок (0.3-1.2 мкм) визначали із використанням оптичного інтерферометру. Структурні дослідження плівок проводили рентгенодифракційним методом на ДРОН-4-07 (схема фокусування по Бреггу-Брентано, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання). Вимірювання оптичних спектрів пропускання і відбивання проводили в спектральному діапазоні 500-1200 нм. Плівки GeSe опромінювали γ -квантами ізотопу ^{60}Co (1.25 MeV) потужністю 25 Гр/с поглинутими дозами $D = 10^2\text{-}10^6$ Гр.

Експериментальні дослідження впливу радіації дають змогу визначити радіаційно-індуковані зміни фізичних властивостей аморфних конденсатів, граничні дози опромінення, з'ясувати природу та механізми радіаційного дефектоутворення, виявити умови відновлення вихідних властивостей. Крім цього, важливим є порівняння фізичних властивостей неопромінених та γ -опромінених плівок після їх тривалої витримки у часі (старіння). Спектроскопічні

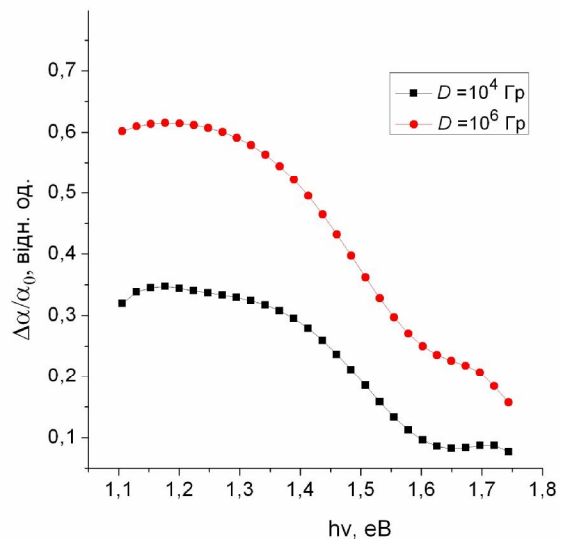
дослідження плівок GeSe проведено через місяць, рік і два роки після впливу радіації.

II. Результати та їх обговорення

Форма краю оптичного поглинання всіх досліджуваних зразків типова для аморфних напівпровідників: на ділянці, де $\alpha < 10^4 \text{ см}^{-1}$ коефіцієнт поглинання змінюється по експоненціальній залежності, а для значень $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ (де поглинання асоціюється з міжзонними переходами) залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів є квадратичною. Унаслідок γ -опромінення край фундаментального оптичного поглинання плівок *a*-GeSe зміщується в низькоенергетичну ділянку спектру (γ -індуковане потемніння), причому зменшується також крутизна нахилу цієї спектральної характеристики (рис. 1а). Оскільки зміни оптичних властивостей при $D = 10^2$ Гр не перевищують похибки експерименту, то можна вважати, що поріг чутливості краю оптичного поглинання до дози опромінювання становить 10^4 Гр.



а



б

Рис. 1. Низькоенергетичне зміщення краю фундаментального поглинання (а) та спектральна залежність відносної γ -індукованої зміни коефіцієнта оптичного поглинання (б) плівок *a*-GeSe через місяць після дії γ -квантів (D – поглинута доза опромінення)

Таблиця 1

Значення максимуму відносної зміни коефіцієнта оптичного поглинання $(\Delta / \alpha_0)_{\text{max}}$, оптичної ширини енергетичної щілини E_0 , крутизни нахилу краю Урбаха Γ , відносної γ -індукованої зміни концентрації заряджених дефектних центрів DN_i/N_i плівок *a*-GeSe у залежності від поглинутої дози опромінення D

Старіння час $D, \text{ Гр}$	$(\Delta / \alpha_0)_{\text{max}}$, відн.од.		E_0 , eV		Γ , eV ⁻¹		DN_i/N_i , відн.од.	
	місяць	рік	місяць	рік	місяць	рік	місяць	рік
0	-	-	1,30	1,24	13,1	12,8	-	-
10^2	-	-	1,29	1,23	13,0	12,8	0,02	0
10^4	0.35	0.31	1,27	1,20	12,6	12,1	0,10	0,15
10^6	0.62	0.53	1,23	1,16	11,5	10,9	0,38	0,49

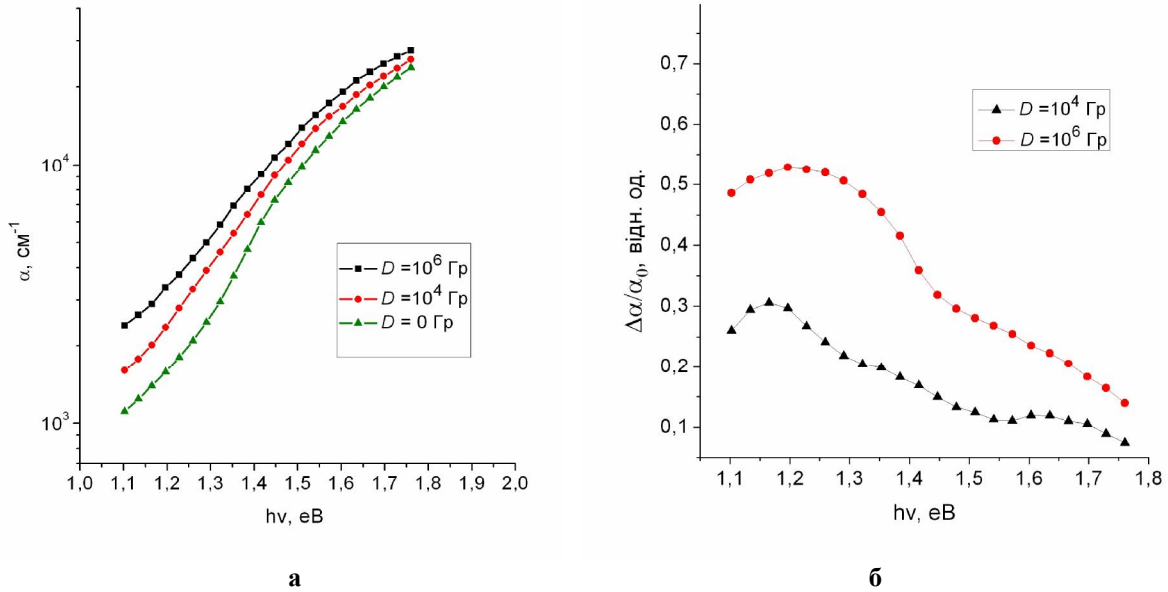


Рис. 2. Низкоенергетичне зміщення краю фундаментального поглинання (а) та спектральна залежність відносної γ -індукованої зміни коефіцієнта оптичного поглинання (б) плівок a -GeSe через рік після дії γ -квантів (D – поглинута доза опромінення)

Оптичні радіаційні ефекти зручно представити у вигляді спектральних залежностей відносної γ -індукованої зміни коефіцієнта оптичного поглинання $\Delta\alpha/\alpha_0$ (рис. 1б). Кількісно їх величину можна оцінити значенням $(\Delta\alpha/\alpha_0)_{\max}$, визначеним як максимум на залежностях $\Delta\alpha/\alpha_0(h\nu)$.

Найбільш чутливою до радіації є нижня частина експоненціальної залежності коефіцієнта оптичного поглинання від енергій падаючих фотонів. Унаслідок γ -опромінення плівок a -GeSe ширина оптичної щілини E_0 , визначена із залежності $(\alpha(h\nu))^{1/2} = f(h\nu)$, зменшується на 0.07 eV при $D = 10^6$ Гр (табл. 1).

Проведені через рік дослідження краю оптичного поглинання неопромінених і опромінених плівок a -GeSe вказують на збільшення поглинання всіма зразками і зміну форми краю поглинання (рис. 2а). Екстраполяція залежності $(\alpha(h\nu))^{1/2} = f(h\nu)$ на енергетичну вісь свідчить про те, що природне старіння плівок також приводить до зменшення ширини оптичної щілини (табл. 1).

Вивчення часової стабільності спостережуваних радіаційно-стимульованих оптичних змін (рис. 3) показало, що γ -індуковані зміни поступово затухають до деякого залишкового значення, оскільки повторні вимірювання через два роки не виявили суттєвих відмінностей у значеннях коефіцієнта оптичного поглинання, порівняно з такими вимірюваннями через рік. Тому оптичні радіаційно-індуковані ефекти можна розділити на дві складові: статичну і динамічну. Статична складова – це залишкові зміни, які є стабільними після γ -опромінення при визначеній температурі, а під динамічною складовою розуміємо затухаючу з часом частину радіаційно-стимульованих ефектів.

Крутизна краю Урбаха є мірою дефектності структурної сітки некристалічних матеріалів [2, 14]. Оскільки на цій ділянці коефіцієнт оптичного

поглинання описується залежністю $\alpha \sim \exp(-(E_0 - h\nu)/E^*)$, де E^* - характеристична енергія, що визначається крутизою нахилу краю Урбаха Γ , то існує кількісне співвідношення, яке дозволяє оцінити концентрацію заряджених дефектних центрів. У моделі випадкового поля, утвореного хаотично розподіленими в просторі зарядженими атомами величина E^* задовільняє виразу [15]: $E^* = 2,2 W_B (N_t a_B^3)^{2/5}$, де $W_B = e^2/2\epsilon a_B$, a_B – борівський радіус, e – діелектрична проникність, N_t – концентрація заряджених дефектних центрів. Враховуючи, що $E^* \sim 1/\Gamma$, то індуковану γ -опроміненням відносну зміну заряджених дефектних центрів DN_t/N_t (табл. 1) можна оцінити за співвідношенням [16]:

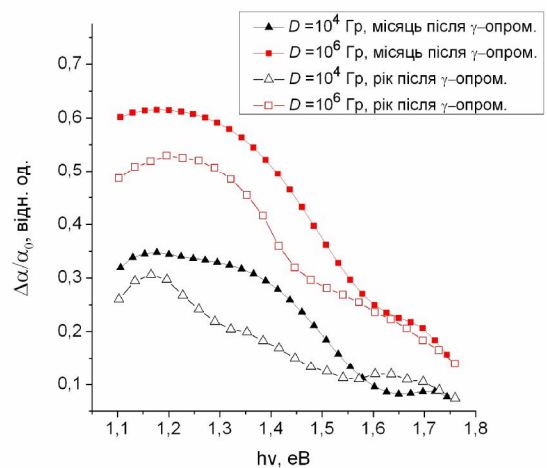


Рис. 3. Часова еволюція спектральних залежностей відносної зміни коефіцієнта оптичного поглинання аморфних плівок GeSe після різних доз γ -опромінення D .

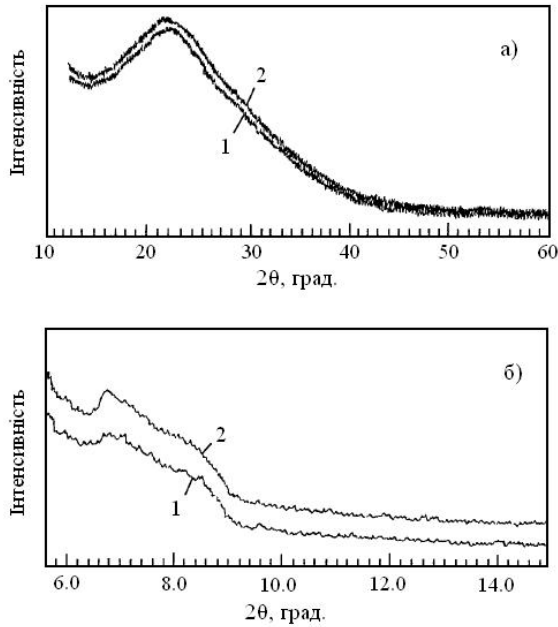


Рис. 4. Рентгенодифрактограми від неопромінених (крива 1) та γ -опромінених дозою $D = 10^6$ Гр (крива 2) плівок a -GeSe: а) на ділянці від 10° до 60° , б) на ділянці від 6° до 15° .

$$\frac{\Delta N_i}{N_i} = \left(\frac{\Gamma_0}{\Gamma_i} \right)^{5/2} - 1,$$

де Γ_0 – крутизна краю Урбаха до опромінування, Γ_i – крутизна краю Урбаха при i -тій дозі γ -опромінення. Зменшення крутизни краю Урбаха в плівках a -GeSe внаслідок γ -опромінення можна пояснити з використанням моделі Доу-Редфілда [13, 17] – розширенням екситонної лінії внутрішніми електричними полями, джерелами яких можуть виступати нові по відношенню до рівноважних радіаційно-створені дефектні центри [18].

Рентгенодифрактограми неопромінених і γ -опромінених плівок GeSe (рис. 4) в межах значень

вектору розсіювання $S = 0.5\text{--}0.7 \text{ \AA}^{-1}$ ($S = 4\pi \sin\theta/\lambda$) характеризуються дифузним дифракційним максимумом складної форми, який свідчить про структурні кореляції на проміжних відстанях. При дозі опромінення 10^6 Гр зростає інтенсивність цього максимуму, що вказує на збільшення структурної

кореляції на відстані $10\text{--}14 \text{ \AA}$ [11]. На отриманій через рік дифрактограмі від неопромінених плівок a -GeSe на фоні широкого дифузного максимуму при $2\theta = 29.6^\circ$ проявляється слабоінтенсивний гострий дифракційний пік, котрий може вказувати на процеси структурного впорядкування у ближньому оточенні атомів з часом. На дифрактограмах плівок, які опромінені γ -квантами $10^4\text{--}10^6$ Гр після витримки протягом року присутній інтенсивніший пік, що свідчить про більшу схильність γ -опромінених плівок до структурного впорядкування під час старіння [12].

Відомо [5, 13, 17], що оптичні властивості аморфного напівпровідника можуть змінюватися в основному з двох причин: унаслідок змін у структурній організації атомів у ближньому оточенні та в результаті змін електронно-дефектної підсистеми. При опроміненні γ -квантами практично всі основні радіаційні ефекти пов'язані з вторинним випромінюванням електронів. У проведених нами дослідженнях використовувались γ -кванти з середньою енергією 1.25 MeV, при яких переважаючим процесом у первинному акті взаємодії є комптонівське розсіювання. Середня енергія комптонівських електронів складає біля 0.5 MeV, а максимальна, відповідно до теорії Комптон-ефекта, – 1.04 MeV [19]. Такі комптонівські електрони можуть призводити до значної іонізації атомів матеріалу та деструкції гомополярних чи гетерополярних зв'язків, а також при пружному зіткненні з атомами Ge або Se можуть передати їм максимальну енергію, достатню для зміщення атомів [19, 20].

Рентгенодифракційні дослідження структури плівок a -GeSe, проведені через місяць після γ -опромінення, не вказали однозначно характер мікролокальних структурних змін в аморфній матриці плівок. Однак на підставі повторних структурних досліджень неопромінених і γ -опромінених аморфних плівок GeSe, які проведені через рік і два роки, можна зробити висновок про напрям структурних процесів у часі. Аналіз змін структури та оптичних властивостей неопромінених плівок зразків a -GeSe, витриманих протягом року, дозволяє припустити, що такі зміни зумовлені часовою схильністю зразків до певного мікролокального структурного впорядкування, перш за все, в ближньому оточенні атомів із збереженням аморфної фази. Конденсати a -GeSe, γ -опромінені дозами $10^4\text{--}10^6$ Гр, володіють підвищеною у порівнянні до неопромінених схильністю до кристалізації - дифрактограми від таких зразків мають вузькі дифракційні піки.

Відповідно до висновків [5, 17], при впорядкування структурних зв'язків в аморфному напівпровіднику ширина оптичної щілини повинна збільшуватися. Дія γ -квантів на плівки a -GeSe веде до протилежного – E_o зменшується. Враховуючи це, а також зменшення крутизни краю Урбаха, можна припустити, що γ -опромінення призводить до розупорядкування структурних зв'язків та збільшення густини локалізованих станів у "хвостах" зон, що збільшує кількість оптичних переходів типу валентна зона - хвіст зони провідності. Проте, таке трактування не є однозначним. Природа спостережуваних оптичних радіаційно-індукованих ефектів також пов'язана з переключенням ковалентних хімічних зв'язків [4]. Як відомо, такі структурні зміни супроводжуються виникненням пар специфічних протилежно заряджених дефектних центрів з порушеною локальною координацією. Під час побудови мікροструктурної моделі радіаційно-індукованих ефектів необхідно врахувати, що перерозподіл ковалентних зв'язків повинен

відповідати γ -індукованому зменшенню ширини оптичної щілини, тобто енергетичний баланс, розрахований як різниця між енергіями дисоціації зв'язків після і до переключення, повинен бути від'ємним. У випадку тривалої витримки зразків, можливий також вплив атомів атмосфери на зміну властивостей. Однак, для встановлення цього, а також відповідних схем переключень ковалентних зв'язків при дії γ -опромінення необхідні додаткові дослідження.

Таким чином, опромінення плівок *a*-GeSe γ -квантами 10^4 – 10^6 Гр впливає на їх структурну організацію: у порівнянні з неопроміненими об'єктами в γ -опромінених плівках створюються сприятливі умови для кристалізаційних процесів з плином часу, тобто ймовірність появи зародків кристалічної фази з часом в γ -опромінених конденсатах є більшою. Радіаційний вплив проявляється в пришвидшенні процесів фізичного старіння.

Висновок

Унаслідок опромінення γ -квантами з середньою енергією 1.25 МеВ аморфних плівок GeSe зміни оптичних властивостей наступають при поглинених дозах $D = 10^4$ – 10^6 Гр і супроводжуються низькоенергетичним зміщенням краю фундаментального поглинання та зменшенням оптичної щілини E_0 на 0.06–0.14 еВ. Спостережувані радіаційно-індуковані ефекти на краю фундаментального оптичного поглинання є нестабільними в часі й частково затухають протягом року зберігання в нормальних умовах. Рентгенодифрактографічні дослідження плівок свідчать про структурне впорядкування плівок у ближньому оточенні атомів з часом. Радіаційно-стимульовані зміни фізичних властивостей аморфних конденсатів *a*-GeSe пояснюються деструкційно-полімеризаційними перетвореннями в структурі плівок.

Романюк Р.Р. - завідувач відділу Західного наукового центру НАНУ і МОНУ.

- [1] D.M. Freik, V.M. Chobanjuk, L.I. Nikiruj. *Physics and Chemistry of Solid State* 7(3), 405 (2006).
- [2] D. I. Bleckan. *Kristallicheskie i stekloobraznye hal'kogenidy Si, Ge, Sn i splavy na ih osnove*. Uzhgorod : Zakarpat'e, T.1, 2004.
- [3] R. Golovchak, O. Shpotyuk, S. Koziukhin, A. Kovalskiy, A. C. Miller, H. Jain, *Journal of Applied Physics* 105(10) 103704 (2009).
- [4] M. Vakiv, O. Shpotjuk. *Visnik L'viv. un-tu. Serija fiz.* 43, 10 (2009).
- [5] A. Meden, M. Sho. *Fizika i primenenie amorfnyh poluprovodnikov*. M., 1991.
- [6] R. Sharma, M. Vashistha, I.R. Jain. *Chalcogenide Letters*. 2(11), 113 (2005).
- [7] [E. Broese, V. Schroter, A. Lehmann, W. Richter, G. Schirmer. *J. Non-Cryst. Sol.* 130, 52 (1991).
- [8] M. Kotkata, K. Kandil, M. Theye. *J. Non-Cryst. Sol.* 164, 1259 (1993).
- [9] L. Tichy, H. Ticha, M. Vlcek, J. Klikorka, K. Jurek. *J. of Mater. Science Letters*. 5, 1125 (1986).
- [10] K. Petkov. *J. Optoelectronics and Adv. Mater.* 4, 611 (2002).
- [11] I.S. Dutsyak, A.Z. Pavlyshyn, I.I. Margolych, R.R. Romanyuk. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 139, 253 (1996).
- [12] R.R. Romanyuk, I.S. Dutsyak, A.G. Mikolaichuk. *Inorganic Materials*. 43(6), 584 (2007).
- [13] A. Fel'c. *Amorfnye i stekloobraznye neorganicheskie tverdye tela*. A. Fel'c. M.: Mir, 560 s., 1986.
- [14] A. Nukui, Y. Shimicugawa, H. Moricawa, K. Ohsumi. *J.Non-Cryst.Sol.* 95-96, 433 (1987).
- [15] V.L. Bonch-Bruevich. *UFN*. 140(8), 583 (1983).
- [16] Ja. G. Kljava. *Fizika tverdogo tela*. 27(5), 1350 (1985).
- [17] A. Mott, Je. Djevis. *Jelektronnye procesy v nekristallicheskih veshhestvah*. Mir, M. 1-2, 658 s., 1982.
- [18] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. *Phys. Rev. Lett.* 37 (22), 1504 (1976).
- [19] A.O. Matkovskij, D.Ju Sugak, S.B. Ubizskij, O.J. Shpotjuk, E.A. Chjornij, N.M. Vakiv, V.A. Mokrickij. *L'vov. : Svit*, 212 s., 1994.
- [20] G.S.Bajcar, O.G.Mikolajchuk, B.P.Jacishin. *Physics and Chemistry of Solid State* 4(3), 414 (2006).

R.R. Romanyuk^{1,2}

The Time Stability of Changes of the Fundamental Optical Absorption Edge of Amorphous GeSe Films Induced by γ -Irradiation

¹Western Scientific Centre, 4, Mateyko Str., Lviv, 79007, Ukraine, e-mail: rrr_roman@rambler.ru

²Ivan Franko L'viv National University, 8, Kyryl and Mephody Str., Lviv, 79005, Ukraine

The influence of $\gamma(\text{Co}^{60})$ -radiation at 10^4 – 10^6 Gy doses on the structure and optical properties of amorphous GeSe thin films obtained by the method of flash evaporation on the substrates at $T_s = 293$ K is being investigated. The gamma-irradiation of GeSe films caused low-energetic shift of their fundamental optical absorption edge, while the energy gap and steepness of Urbach edge were decreased. Radiation-induced effects are unstable in time and partially damped within one year of storage. Radiation-induced changes of physical properties in amorphous GeSe thin film are explained in the framework of radiation defect-formation processes as results of destruction-polymerization transformations.

Keywords: GeSe, amorphous films, absorption edge, γ -irradiation.