

УДК 621.315.592:539.213:539.216.2

## ПІСЛЯРАДІАЦІЙНА РЕЛАКСАЦІЯ РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНИХ ЗМІН ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ В ХАЛЬКОГЕНІДНОМУ СКЛІ СИСТЕМИ Ge-As-S

*А. П. Ковальський, О. Й. Шпотюк, Р. Я. Головчак, М. М. Ваків*

Науково-виробниче підприємство “Карат”, вул. Стрийська 202, 79031 Львів, Україна  
тел. (0322)-638303, факс (0322)-632228, e-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua

### Анотація

#### ПІСЛЯРАДІАЦІЙНА РЕЛАКСАЦІЯ РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНИХ ЗМІН ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ В ХАЛЬКОГЕНІДНОМУ СКЛІ СИСТЕМИ Ge-As-S

*А. П. Ковальський, О. Й. Шпотюк, Р. Я. Головчак, М. М. Ваків*

Проаналізовано особливості використання радіаційно-чутливих середовищ на основі халькогенідних стекел системи As-Ge-S для реєстрації високоенергетичного  $\gamma$ -випромінювання. Показано, що суттєвою перевагою досліджуваних об'єктів у порівнянні з оксидними стеклами є вищий рівень вимірюваних доз, краща стійкість до дії агресивних зовнішніх факторів і нижча температура стирання радіаційно-індукованих змін в області краю фундаментального оптичного поглинання. Недоліком дозиметричних систем на основі вказаних халькогенідних стекел є температурна залежність та часова нестабільність радіаційно-індукованих змін. Вплив нагріву зразка в процесі опромінення може бути виключений шляхом обмеження діапазону вимірюваних доз та їх потужностей. Пострадіаційну зміну контрольованого параметру в часі можна врахувати шляхом введення відповідного коректуючого коефіцієнта. Встановлено, що релаксаційні процеси, відповідальні за пострадіаційні ефекти, описуються диференціальним рівнянням, характерним для бімолекулярного механізму рекомбінації, що свідчить про визначальну роль координаційних дефектів у формуванні радіаційно-індукованих змін.

**Ключові слова:** дозиметрія,  $\gamma$ -випромінювання, халькогенідне скло, оптичне поглинання, сенсор

### Summary

#### POST-RADIATION RELAXATION OF RADIATION-INDUCED CHANGES OF OPTICAL ABSORPTION IN Ge-As-S CHALCOGENIDE GLASS

*A. P. Kovalskiy, O. I. Shpotyuk, R. Ya. Golovchak, M. M. Vakiv*

The features of application of radiation-sensitive media based on chalcogenide glasses of As-Ge-S system to registration of high-energy  $\gamma$ -radiation have been analyzed. It is shown that essential advantage of the investigated objects in comparison with oxide glasses consists in higher level of measured doses, better resistance to corrosive atmosphere and lower temperature for erasing of radiation-induced changes in the range of fundamental optical absorption edge. The temperature dependence and time instability of the observed radiation-induced changes are disadvantages of chalcogenide glasses. The influence of heating effects during irradiation can be excluded by limiting the range of measured doses and dose powers. The post-radiation time changes in the controlled parameter can be taken into account owing to appropriate correcting coefficient. It is established that relaxation processes responsible for post-radiation effects are described by dif-

ferential equation proper for bimolecular recombination mechanism. This testifies in a favour of coordination defects role in the observed radiation-induced changes.

**Key words:** dosimetry,  $\gamma$ -irradiation, chalcogenide glass, optical absorption, sensor

#### Аннотация

### ПОСТРАДИАЦИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Ge-As-S

*А. П. Ковальський, О. И. Шпотюк, Р. Я. Головчак, Н. М. Вакив*

Проанализированы особенности использования радиационно-чувствительных сред на основе халькогенидных стекол системы As-Ge-S для регистрации высокоэнергетического  $\gamma$ -излучения. Показано, что существенным преимуществом исследуемых объектов по сравнению с оксидными стеклами является более высокий уровень измеряемых доз, высокая стойкость к воздействию агрессивных внешних факторов и более низкая температура стирания радиационно-индуцированных изменений в области края фундаментального оптического поглощения. Недостатком дозиметрических систем на основе указанных халькогенидных стекол является температурная зависимость и временная нестабильность радиационно-индуцированных изменений. Влияние нагрева образца в процессе облучения может быть исключено путем ограничения диапазона измеряемых доз и их мощностей. Пострадиационное изменение контролируемого параметра со временем можно учесть посредством введения соответствующего корректирующего коэффициента. Установлено, что релаксационные процессы, ответственные за пострадиационные эффекты описываются дифференциальным уравнением, характерным для бимолекулярного механизма рекомбинации, что свидетельствует об определяющей роли координационных дефектов при формировании наблюдаемых радиационно-индуцированных изменений.

**Ключевые слова:** дозиметрия,  $\gamma$ -излучение, халькогенидное стекло, оптическое поглощение, сенсор.

Розробка нових дозиметричних систем промислового призначення, чутливих до високих доз іонізуючого випромінювання, зокрема  $\gamma$ -випромінювання джерела  $^{60}\text{Co}$  з середньою енергією  $E=1,25$  MeV, є важливою проблемою сучасної радіаційної фізики [1]. Основною перевагою використання для цих цілей склоподібних та аморфних матеріалів є їх дешевизна у порівнянні з кристалічними аналогами. Так, відомо, що в якості активних елементів дозиметричних систем вже багато років широко застосовуються оксидні стекла, для яких в основі механізму радіаційно-індукованих змін лежить утворення в матриці скла структурних дефектів типу центрів забарвлення [2]. Як наслідок, спектри пропускання опромінених оксидних стекол характеризуються наявністю різких смуг поглинання, інтенсивність яких суттєво залежить від величини поглинутої дози опромінювання. В той же час, важливим недоліком таких дозиметричних

елементів є відносно низький рівень вимірюваних доз ( $\sim 0,1$  МГр).

Вказана проблема може бути вирішена шляхом використання іншого класу склоподібних матеріалів, а саме халькогенидних стекол (ХС), які являють собою напівпровідникові сполуки атомів халькогену (сірки, селену та телуру) з елементами IV та V груп Періодичної таблиці [3,4] і можуть розглядатися як перспективні радіаційно-чутливі середовища для промислових дозиметричних систем. Оптичні сенсори високоенергетичних  $\gamma$ -квантів на основі ХС володіють чутливістю до вищих доз опромінювання в порівнянні з оксидними стеклами [5]. Ці матеріали проявляють добре виражений зсув краю фундаментального оптичного поглинання в залежності від значення поглинутої дози  $\gamma$ -опромінювання. Крім того вони характеризуються кращою корозійною стійкістю та нижчими температурами стирання радіаційно-індукованих змін [4].

Позначивши величину зсуву краю оптичного поглинання через  $\chi$  та нехтуючи нагрівом зразка в каналі джерела, характер дозної залежності  $\chi$  для ХС можна виразити як

$$\chi = S \lg \Phi + A, \quad (1)$$

де  $\Phi$  — величина поглинутої дози,

$A$  — деяка постійна, залежна від матеріалу дозиметра,

$S$  — чутливість дозиметра, яка визначається зміною контрольованого параметру при зміні величини поглинутої дози на порядок:

$$S = \frac{\chi_2 - \chi_1}{\lg \frac{\Phi_2}{\Phi_1}}. \quad (2)$$

Параметр  $\chi$  в рівнянні (1) може бути замінений будь-якою радіаційно-чутливою характеристикою, яка однозначно описує зсув краю фундаментального оптичного поглинання ХС. За допомогою коректного вибору процедури калібрування (встановлення “нуля” вимірювання) константа  $A$  може бути виключена з подальшого розгляду.

Впливом температури в каналі джерела можна знехтувати, вибравши відповідні умови опромінення (потужність дози  $P$  та діапазон вимірюваних доз  $\Delta\Phi$ ). Наприклад, для досліджуваної нами системи ХС Ge-As-S такими умовами є  $\gamma$ -опромінення в полі концентрично розміщених джерел  $^{60}\text{Co}$  з наступними параметрами:  $P=2$  Гр/с та  $\Delta\Phi=0,5\div 1$  МГр [6].

Однак, точність вимірювання поглинутих доз радіації дозиметричними системами на основі ХС суттєво обмежена за рахунок пострадіаційних часових змін параметра  $\chi$ , який можна розділити на дві компоненти — змінну, тобто затухаючу з часом приблизно протягом 2-3 місяців після опромінення, та залишкову або статичну [7]:

$$\chi_{\Sigma} = \chi_{\text{зм}} + \chi_{\text{ст}}. \quad (3)$$

Як наслідок, можна передбачити, що і чутливість  $S$  такої дозиметричної системи не буде постійною, змінюючись протягом цього часу натурального старіння.

З метою встановлення параметрів часової стабільності та композиційних залежностей спостережуваного радіаційно-індукованого зсуву краю фундаментального оптичного поглинання досліджувались масивні зразки ХС нестехіометричного розрізу

$(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{1-x}$ , синтезовані у вакуумі з вихідних компонентів високої чистоти (99,9999 %) стандартним методом охолодження з розплаву. З отриманих злитків виготовлялися зразки оптичної якості товщиною  $d=1-2$  мм та діаметром 10-15 мм.

Зміни оптичного пропускання внаслідок радіаційної обробки реєструвалися за допомогою спектрофотометра “Specord M40”. Отримані залежності  $\tau(\lambda)$ , використовуючи відоме співвідношення

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-r)^2}{\tau}, \quad (4)$$

представлялись у формі  $\Delta\alpha/\alpha_0(h\nu)$ , де  $\Delta\alpha$  — різниця між коефіцієнтами поглинання перед та після ( $\alpha_0(h\nu)$  та  $\alpha(h\nu)$ , відповідно) фіксованого значення часу (в межах від 2 днів до 6 місяців), що минув після опромінення. В якості контрольованого параметра  $\chi$  розглядалася максимальна відносна зміна коефіцієнта оптичного поглинання  $(\Delta\alpha/\alpha_0)_{\text{max}}$ . Композиційна залежність цього параметра може бути представлена за допомогою середнього координаційного числа  $Z$ , рівного середньому числу ковалентних зв'язків, що припадають на один атом формульної одиниці скла.

Для всіх досліджуваних зразків в рамках розрізу  $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Ge}_2\text{S}_3)_{1-x}$  спостерігався довгохвильовий зсув краю фундаментального оптичного поглинання (Табл. 1.). Величина  $(\Delta\alpha/\alpha_0)_{\text{max}}$  та характер цього зсуву суттєво залежали від структурного типу ХС, тобто співвідношення між концентраціями As- та Ge-збагачених структурних одиниць в матриці скла. При цьому композиційна залежність відносної зміни коефіцієнта оптичного поглинання  $(\Delta\alpha/\alpha_0)_{\text{max}}$  через 2 доби після опромінення проявляє добре виражений максимум в області значень  $Z \approx 2,7$ , тобто в околі “особливої” точки, природу якої багато хто пов'язує або з топологічним фазовим переходом від двовимірної до тривимірної структурної сітки скла [8], або ж з посиленням при такому співвідношенні хімічних компонент скла процесів нанорозмірного фазового розділення [9]. Аналогічна тенденція до максимуму характерна і для композиційних залежностей статичної складової радіаційно-індукованої зміни коефіцієнта  $\alpha$ , а також чутливості  $S$ , порашованої як через 2 доби, так і через 90 діб після радіаційної обробки. І лише відносна зміна чутливості внаслі-

док пострадіаційної релаксації індукованих змін проявляє чітку спрямованість до змен-

шення з ростом  $Z$ , щоправда також з характерним плато поблизу  $Z \approx 2,7$ .

Таблиця 1

Розраховані чутливості сумарного  $S_\Sigma$  та статичного  $S_{cm}$  радіаційно-оптичних ефектів в ХС розрізу  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$  ( $\chi_\Sigma^2$  — значення  $(\Delta\alpha/\alpha_0)_{max}$  через 2 доби після опромінення,  $\chi_{cm}^{90}$  — значення  $(\Delta\alpha/\alpha_0)_{max}$  через 90 діб після опромінення)

$Z$	$x$	$\chi_\Sigma^2$	$S_\Sigma$	$\chi_{cm}^{90}$	$S_{cm}$	$(S_\Sigma - S_{cm})/S_\Sigma$
2,76	0,1	0,52	1,73	0,17	0,56	0,68
2,72	0,2	0,61	2,03	0,27	0,90	0,56
2,67	0,3	0,63	2,10	0,28	0,93	0,56
2,64	0,4	0,42	1,40	0,25	0,83	0,41
2,60	0,5	0,38	1,26	0,215	0,72	0,43
2,56	0,6	0,34	1,13	0,18	0,60	0,47
2,48	0,8	0,27	0,90	0,10	0,33	0,63

Як видно з Табл. 1, величина пострадіаційної змінної складової параметра  $\chi$  зростає зі збільшенням просторової розмірності структури ХС, тобто з ростом  $Z$ . Така поведінка повністю корелює з відповідними композиційними залежностями компактності атомної структури, що визначається з формули [10]

$$\delta = \frac{\sum_i V_i - V_a}{V_a} = \frac{\sum_i \frac{A_i x_i}{\rho_i} - \sum_i \frac{A_i x_i}{\rho}}{\sum_i \frac{A_i x_i}{\rho}}, \quad (5)$$

де  $V_i$  — об'єм, зайнятий атомами  $i$ -го хімічного елемента ХС,

$V_a$  — середній атомний об'єм,

$A_i$ ,  $x_i$  та  $\rho_i$  — атомна вага, атомна частка та густина  $i$ -го хімічного елемента, відповідно;

$\rho$  — експериментально виміряна густина зразка.

Спостережуване збільшення компактності структури з ростом  $Z$  сприяє інтенсифікації релаксаційних процесів, а отже і росту пострадіаційної змінної складової радіаційно-індукованих оптичних змін. З мінімальною компактністю структури пов'язуються також і спостережувані особливості в області  $Z \approx 2,7$ .

Таким чином, прецизійна інформація про вимірювану дозу може бути отримана лише через 2-3 місяці (в залежності від хімічного складу) після опромінення за допомогою статичної складової ефекту. Щоб позбутися небажаної змінної складової при реєстрації дози  $\gamma$ -опромінення, чутливість  $S$  в рівнянні (1) повинна містити в собі певний коректуючий коефіцієнт, характер часової залежності якого є аналогічним як і у випадку  $(\Delta\alpha/\alpha_0)_{max}(t)$ .

Для апроксимації експериментальних часових залежностей  $(\Delta\alpha/\alpha_0)_{max}(t)$  було застосовано диференціальні рівняння, що відповідають різним механізмам релаксації. Найкращі результати отримано у випадку бімолекулярного механізму релаксації [11], який описується рівнянням

$$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^2. \quad (6)$$

Розв'язок цього рівняння:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + \frac{t}{\tau}}, \quad (7)$$

де  $\chi_0 = e^c$ ,  $c$  — константа інтегрування,

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad (\lambda \neq 0).$$

Переважаючий бімолекулярний механізм рекомбінації свідчить в користь того, що природа формування та релаксації радіаційно-індукованих ефектів пов'язана з утворенням внаслідок високоенергетичного  $\gamma$ -опромінення дефектних пар порушеної координації (так званих  $D^+D^-$  центрів) та їх анігіляцією в процесі натурального старіння. Такі анігіляційні процеси мають місце завдяки деструкційно-полімеризаційним трансформаціям, викликаним низьким енергетичним бар'єром радіаційно-індукованого дефектоутворення та достатньо високою компактністю структури.

Таким чином, розуміння природи радіаційно-індукованих структурних перетворень в склоподібній матриці дозволяє підібрати оптимальні хімічні склади в межах нестехіомет-

ричного розрізу  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$  трикомпонентної системи As-Ge-S для використання в дозиметрії високоенергетичних  $\gamma$ -квантів. Найбільшою радіаційною чутливістю володіють ХС, які характеризуються значеннями  $Z$  близьким до 2,7, що добре корелює з відомими структурними особливостями ковалентно-пов'язаних неупорядкованих твердих тіл.

### Література

1. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. — М.: Наука, 1987. — 448 с.
2. Франк М., Штольц Б. Твердотельная дозиметрия ионизирующих излучений. — М.: Атомиздат, 1973. — 247 с.
3. Shpotyuk O. I. and Matkovskii A. O. Radiation-stimulated processes in arsenic trisulphide // J. Non-Cryst. Solids. — 1994. — Vol. 176. — P. 45-50.
4. Шпотюк О. И. Температурная стабильность индуцированных гамма-облучением эффектов в стеклообразном трисульфиде мышьяка // Ж. прикл. спектроскопии. — 1987. — Т. 46. — С. 122-126.
5. Shpotyuk O. I., Balitska V. O., Vakiv M. M. and Shpotyuk L. I. Sensors of high-energetic radiation based on amorphous chalcogenides // Sensor Actuat. A-Phys. — 1998. — Vol. 68, № 1-3. — P. 356-358.
6. Balitska V., Golovchak R., Kovalskiy A. et al. Effect of  $Co^{60}$   $\gamma$ -irradiation on the optical properties of As-Ge-S glasses // J. Non-Cryst. Solids. — 2003. — Vol. 326-327. — P. 130-134.
7. Shpotyuk O. I., Kovalskiy A. P., Skordeva E. et al. Effect of gamma-irradiation on the optical properties of  $Ge_xAs_{40-x}S_{60}$  glasses // Physica B. — 1999. — Vol. 271. — P. 242-247.
8. Tanaka Ke. Structural phase transitions in chalcogenide glasses // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 39, № 2. — P. 1270-1279.
9. Boolchand P., Georgiev D. G. and Micolaut M. Nature of glass transition in chalcogenides // J. Optoelectron. Adv. Mater. — 2002. — Vol. 4, № 4. — P. 823-836.
10. Тетерис Я., Рейнфелде М. Я. Объем грамм-атома и фотоиндуцированные изменения оптических свойств образцов системы As-Se // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1986. — Т. 22, № 4. — С. 584-586.
11. Вакив Н. М., Балицкая В. А., Шпотюк О. И., Буткевич Б. Деградиационные превращения в топологически разупорядоченных твердых телах: 1. Математические модели кинетики // Технологии и конструирование в электронной аппаратуре. — 2003. — № 4. — С. 61-64.