

ЗАСТОСУВАННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ ДЛЯ СЕНСОРІВ ЗОВНІШНЬОГО ВПЛИВУ

*Валентина БАЛИЦЬКА к.ф.-м.н., доцент, Олена ГОРІНА к.пед.н., доцент
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності*

Сьогодні халькогенідні склуваті напівпровідники (ХСН) все більше і більше використовуються в новітній оптоелектроніці, фотоніці, телекомунікації, приладах оптичної пам'яті та промисловій сенсоріці [2, 4]. Завдяки високій прозорості в інфрачервоній області, оптоволоконні пристрої зв'язку на основі ХСН широко застосовуються в цивільних, медичних та військових сферах, зокрема, в лазерах, як хімічні покриття, в скануючій мікроскопії та спектроскопії, в якості інфрачервоних джерел, підсилювачів та оптичних перемикачів [4].

З точки зору проходження світла розрізняють активні та пасивні оптоволоконні пристрої зв'язку на основі ХСН [2]. У пасивних ХСН-базованих оптоволоконних пристроях зв'язку проходження світла відбувається без змін оптичних властивостей (за винятком розсіювання, поглинання та втрат на відбивання від кінцевої частини пристрою), тоді як в активних оптоволоконних пристроях зв'язку проходження світла модифікується іншим процесом, непов'язаним з розсіюванням, поглинанням та втратами на відбивання. Прикладами такого застосування є оптоволоконні лазери, підсилювачі, світлові джерела, решітки та нелінійно-оптичні пристрої.

Причина широкого використання ХСН полягає в унікальності цих об'єктів, що проявляється, насамперед, у їхній високій чутливості до дії зовнішніх впливів за рахунок високої стеричної гнучкості, властивій склуватій сітці з низькою середньою атомною координацією, відносно великого вкладу вільного об'єму та специфіці $1p$ -характеру електронних станів, локалізованих біля вершини валентної зони.

ХСН сьогодні широко використовуються в якості активних елементів CD-RW, в пристроях оптичної пам'яті та промислових сенсорах високоенергетичного іонізуючого випромінювання [3].

Незважаючи на всі переваги ХСН, більш широкому впровадженню даного класу матеріалів істотно перешкоджає ризик, притаманний всім склуватим системам, а саме їхня метастабільність. Причина метастабільності ХСН – збереження в склуватому стані деяких особливостей, властивих рідині, в силу специфіки самого технологічного процесу їх синтезу – загартування розплаву. Перебуваючи в склуватому стані, система є метастабільною в тому сенсі, що вона володіє надлишковою ентальпією ΔH (а отже вільним об'ємом ΔV та конфігураційною ентропією ΔS_c) не лише порівняно з термодинамічно рівноважним станом кристалу, але й екстрапольованими термодинамічно рівноважними станами переохолодженої рідини. Наслідок метастабільності – термічно активовані явища релаксації в склуватих системах, тобто поступове наближення їхньої ентальпії до екстрапольованих рівноважних станів переохолодженої рідини в процесі ізотермічної витримки “щойно отриманого” скла.

Аналіз спостережуваних фізичних та γ -індукованих релаксаційних ефектів у досліджуваних ХСН свідчить, що радіаційна релаксація призводить до збільшення температури розм'якшення T_g та площі під ендотермічним піком в області переходу скло-переохолоджена рідина.

Як відомо, високоенергетичне γ -опромінення спричинює інтенсивні процеси деструкції ковалентних хімічних зв'язків ХСН за рахунок розпаду електронних збуджень. Залежно від хімічного складу ХСН продукти деструкції можуть стабілізуватися у формі так званих пар координаційних дефектів (протилежно заряджених над- і недокоординованих атомів), якщо середня ковалентна пов'язаність матриці відновлюється шляхом утворення нового зв'язку [1, 3], а також радіаційно-модифікованих нормально-координованих структурних фрагментів,

якщо відновлюється розірваний зв'язок або створена пара координаційних дефектів анігілює шляхом зворотного переключення ковалентних зв'язків. Іншими словами, внаслідок дії γ -радіації в ХСН можливі два типи процесів:

1) переключення ковалентних хімічних зв'язків з утворенням пари протилежно заряджених координаційних дефектних центрів, що супроводжуються незначними структурними змінами на рівні середнього порядку (повороти певних структурних блоків, зміщення атомів і їх груп);

2) переорієнтація атомів та більш розширених структурних фрагментів склуватої матриці без жодних змін локальної атомної координації та типу ковалентних хімічних зв'язків.

В першому випадку змінюється середня енергетична пов'язаність склуватої матриці. Вона, як правило, знижується за рахунок утворення “невигідних” ковалентних хімічних зв'язків в умовах низькотемпературного γ -опромінення. Іншими словами, γ -опромінення порушує існуючий баланс ковалентних зв'язків у ХСН, продукуючи нові менш енергоємні (насамперед, гомополярні) хімічні зв'язки, замість більш енергоємних (гетерополярних) [3]. Говорять, що енергетичний бар'єр відповідного γ -індукованого переключення ковалентних хімічних зв'язків є від'ємним, забезпечуючи тим самим додаткову розпорядкованість структурної матриці ХСН. Анігіляції створених координаційних дефектів перешкоджає різниця в конфігураційних координатах відповідних метастабільних станів, яка зростає із збільшенням молярного об'єму ХСН.

В другому випадку структура ХСН, навпаки, впорядковується [3], наближаючись до екстрапольованих термодинамічно рівноважних станів переохолодженої рідини, хоча енергетична пов'язаність склуватої матриці при цьому і не змінюється.

Повністю усунути процеси релаксації неможливо, але їх обов'язково потрібно передбачити, спрогнозувати та врахувати кількісно, якщо йдеться про практичне використання ХСН у високонадійній функціональній оптоелектроніці.

ЛІТЕРАТУРА

1. Balitska V. O., Shpotyuk O. I. Radiation-induced structural transformations in vitreous chalcogenide semiconductors // Journal Non-Cryst. Solids. – 1998. – V. 227-230. – P. 723–727.
2. Sanghera J. S., Aggarwal I. D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review // Journal Non-Cryst. Solids. – 1999. – V. 256–257. – P. 6–16.
3. Semiconducting Chalcogenide Glass 1: Glass Formation, Structure, and Simulated Transformations in Chalcogenide Glasses. / Ed. Fairman R. and Ushkov B. – Amsterdam, Boston, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier Academic Press, 2004. – 215 p.
4. Zhang X., Ma H., Lucas J. Application of chalcogenide glass bulks and fibres // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2003. – V. 5. – P. 1327–1333.