

Позитроника радиационно-индуцированных эффектов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках

© О. Шпотюк*⁺, С.А. Козюхин*^{§¶}, М. Шпотюк*[♦], А. Инграм[■], Р. Шатаник[‡]

* Научно-производственное предприятие „Караг“,
79031 Львов, Украина

⁺ Академия им. Яна Длугоша,
42200 Ченстохова, Польша

[•] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

[♦] Национальный университет „Львовская политехника“,
79013 Львов, Украина

[■] Опольский технический университет,
45370 Ополе, Польша

[‡] Опольский университет,
45040 Ополе, Польша

[§] Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

(Получена 15 апреля 2014 г. Принята к печати 22 апреля 2014 г.)

На примере стекол As_2S_3 и AsS_2 доказана принципиальная возможность использования методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения эволюции свободного объема нанообъектов пустоты в халькогенидных стеклообразных полупроводниках под воздействием радиационного излучения. Результаты, полученные методами временного распределения аннигиляционных фотонов и доплеровского уширения аннигиляционной линии в обратной хронологии, полностью согласуются с данными оптической спектроскопии в области края фундаментального поглощения, адекватно описываясь в рамках моделей координационного дефектообразования и физического старения.

1. Введение

В последнее время для идентификации структуры атомного и электронно-дефектного строения полупроводниковых веществ все больше используются методы позитроники, т.е. позитрониевой и позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС), основанные на изучении физических особенностей явления электронно-позитронной аннигиляции [1]. Экспериментальная реализация ПАС в режимах изучения временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) с энергией 0.511 МэВ и углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) позволяет определить природу и количественные характеристики протяженных дефектных состояний в различных материалах, независимо от характера их структурного упорядочения [1–4]. Действительно, наиболее существенным в ПАС является влияние самих электронных характеристик дефектных состояний, соответствующих величин их свободного объема, а также природы ближайшего структурного окружения [1–5]. Это делает методы ПАС особенно полезными и информативными при анализе индуцированных эффектов в полупроводниках, вызванных влиянием различных внешних воздействующих факторов, обуславливающих существенные изменения в их атомно-дефектной структуре.

Применению методов ПАС для изучения радиационно-индуцированных эффектов (РИЭ) в элементар-

ных полупроводниках, а также различных полупроводниковых соединениях типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ посвящено немало работ (см., например, монографию [1] и цитированную в ней литературу, а также обзоры Графутина с соавт. [2–4]). С середины 1970-х годов методы ПАС используются и для исследования неупорядоченных полупроводников, в частности, халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) — перспективных материалов для оптоэлектроники и ИК фотоники [5]. Методом ВРАФ изучены различные позитронные состояния в модельных халькогенидных бинарных систем $As-S$ и $As-Se$, включая стехиометрические составы.

As_2S_3 и As_2Se_3 , в аморфном и кристаллическом состояниях [6,7], $Ge-S$ и $Ge-Se$ [8,9], а также многокомпонентных систем смешанных мышьяко-германиевых стекол $As-Ge-S$, $As-Ge-Se$ и $As-Ge-Te$ с добавками металлов [10,11]. С начала 2000-х годов методология ВРАФ использовалась также для исследования после-радиационных эффектов в γ -облученных ХСП, главным образом в стеклообразном трисульфиде и триселениде мышьяка (As_2S_3 и As_2Se_3) и некоторых их производных — стеклах псевдобинарных систем $As_2S_3-Sb_2S_3$, $As_2S_3-Ge_2S_3$, $As_2S_3-Ge_2S_3$, $Sb_2S_3-Ge_2S_3$ и др. [5,12–16]. В частности, было установлено, что динамический характер релаксации протяженных радиационных дефектов отражается и в аналогичной кинетике затухания коэффициента захвата аннигилирующих позитронов, а также частичного восстановления спектрального положения края оптического поглощения облученных ХСП [15,16].

[¶] E-mail: sergkoz@igic.ras.ru

Следует заметить, что применение метода ПАС требует весьма внимательного и строгого подхода при интерпретации экспериментальных результатов. Например, в работе [17] с использованием комбинации методов ВРАФ и ДУАЛ была предпринята попытка исследования радиационно-индуцированных эффектов в ХСП As_2S_3 и $Ge_{15,8}As_{21}S_{63,2}$. Однако анализ представленных результатов вызывает вопросы, так как авторами [17] не представлено доказательств наличия РИЭ в исследуемых ХСП. Стадии облучения стекол γ -квантами дозой 2.41 МГр в 2005 году [18] и их экспериментального тестирования в 2012 году [17] разделены достаточно большим временным интервалом, более 7 лет, что с учетом интенсивного затухания РИЭ после прекращения радиационного воздействия (так называемая динамическая составляющая) [19] не дает оснований на существенный вклад остаточных послерадиационных эффектов. Пренебрежимо малые изменения экспериментальных параметров формы аннигиляционных линий S и W в методе ДУАЛ приводятся авторами [17] относительно только погрешности математической обработки экспериментальных данных (~ 0.0001 – 0.0002 для параметров S и W), но нет данных о погрешности, касающейся воспроизводимости результатов, что при данных условиях эксперимента составляет не менее чем $\Delta S = \pm 0.0015$, $\Delta W = \pm 0.0005$ [20–22]. Таким образом, есть основания предполагать, что величина „зарегистрированных“ РИЭ в [17] окажется в несколько раз меньше погрешности измерительной аппаратуры. Сопоставляя данные ВРАФ для γ -облученных стекол As_2S_3 с экспериментом [15], авторы [17] пришли к выводу о полном отсутствии РИЭ. В итоге может сложиться ошибочное представление, что радиационные дефекты ХСП, не проявляющиеся с достаточной степенью надежности в экспериментальных спектрах ВРАФ, способны вызывать изменения S и W параметров ДУАЛ, несмотря на трудности корректного учета фона в этом методе [1,20].

Безусловно, надежная идентификация РИЭ в ХСП методами ПАС возможна только при условии адекватной постановки самого измерительного цикла — детектирование параметров стекол с различной предысторией нельзя существенно разносить во времени, поскольку активность источников (равно как и чувствительность анализаторов) в используемой аппаратуре со временем падает. В частности, если радиационная обработка ХСП занимает достаточно длительное время, например, в случае продолжительного γ -облучения, которое для достижения уровня детектирования при мощностях порядка 200–300 Гр/с традиционно длится несколько месяцев [19], то проведение отдельных исследований в режиме до и после облучения просто недопустимо. Нецелесообразными также являются исследования в режиме сравнения облученных и необлученных образцов, что обусловлено высокой вероятностью различия образцов ХСП, и необходимы дополнительные доказательства идентичности используемых материалов. Соответственно наиболее приемлемыми оказываются исследования РИЭ в так называемом режиме обратной хронологии [19,23–25], т.е. в варианте сравнения образцов

ХСП непосредственно после проведения радиационной обработки и дополнительно подвергнутых отжигу или процедуре восстановления, когда все измерения для одного образца максимально приближены во времени. В этих же условиях следует проводить и оптические исследования, призванные идентифицировать наличие и характер самих РИЭ в ХСП по величине и знаку сдвига края фундаментального оптического поглощения [19].

В настоящей работе продемонстрирована принципиальная возможность использования методов ВРАФ и ДУАЛ, реализованных в процедуре измерений в обратной хронологии для изучения РИЭ в ХСП. На примере стекол As_2S_3 и AsS_2 , в которых доминируют различные по типу радиационно-структурные превращения (переключения ковалентных химических связей, сопровождающиеся возможным образованием координационных дефектов [19] и усадка стеклоформирующего каркаса, соответствующая физическому старению [25]), раскрыта специфика процессов эволюции свободного объема нанообъектов пустоты в дефектных и бездефектных трансформациях ХСП.

2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы стекол As_2S_3 и AsS_2 получены стандартным способом закалки расплава, как описано в [26]. Образцы синтезированы в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах с использованием соответствующих количеств высокочистых элементарных составляющих As (Alfa-Aesar, 99.9999%) и S (ASARCO, 99.999%). Расплавленную смесь исходных ингредиентов выдерживали в нагревателе при 470–520°C в течение 12–24 ч при постоянном перемешивании. Затем полученные слитки охлаждали на воздухе до стеклообразного состояния, которое контролировалось визуально по характерному раковистому излому и подтверждалось методом рентгеновской дифракции. После синтеза образцы отжигали в течение нескольких часов при температуре на 30–40°C ниже температуры стеклования. Для исследований образцы разрезали на отдельные плоскопараллельные пластины толщиной ~ 1.5 мм и полировали с целью получения поверхности, соответствующей классу шероховатости оптических стекол.

Радиационную обработку ХСП проводили γ -квантами при нормальных условиях в цилиндрическом реакторе закрытого типа с концентрически установленными источниками (изотоп ^{60}Co , средняя энергия γ -квантов — 1.25 МэВ). Облучение длилось около 6 месяцев, что в итоге позволило достичь уровня накопленной радиации ~ 3 МГр.

Измерения ВРАФ проводили с помощью спектрометра ORTEC с временным разрешением $FWHM = 230$ пс (определенным как полуширина, т.е. ширина на половине высоты пика эталонного источника ^{60}Co) при температуре 22°C и относительной влажности 35%. В качестве источника позитронов использовали радионуклид ^{22}Na активностью ~ 50 кБк, установленный между двумя идентичными образцами ХСП. Регистрируемый

спектр включал около $\sim 10^6$ аннигиляционных событий, распределенных в 8000 каналов шириной 6.15 пс каждый. При этом принят во внимание вклад источника позитронов на уровне 10%, установленный путем проведения специальных калибровочных тестов с использованием Ni и каптоновой пленки, что позволило практически полностью компенсировать вклады за счет аннигиляции в самом источнике и покрывающей его каптоновой пленке. Коррекция результатов на вклад источника и приборную функцию спектрометра проводилась для всех исследуемых образцов ХСП.

Полученные результаты обрабатывали с помощью известного программного обеспечения LT 9.0 [27], используя известную вычислительную процедуру двухкомпонентной реконструкции спектров ВРАФ, при которой определялись времена жизни позитронов двух составляющих спектра $\tau_{1,2}$ и их соответствующие вклады $I_{1,2}$ [1]. Целесообразность данного подхода основывается на практически полном отсутствии долгоживущих временных составляющих (свыше 1 нс) в спектрах ВРАФ известных ХСП [5–16]. Впоследствии результаты оптимизировались на основании сравнения статистически взвешенных среднеквадратических отклонений экспериментальных значений аннигиляционных спектров ВРАФ и теоретической кривой суперпозиции двух независимых составляющих. Количественные характеристики захвата (среднее время жизни позитронов τ_{av} , время жизни позитронов в бездефектном τ_b и дефектном τ_d состояниях, а также скорость захвата позитронов дефектами κ_d) рассчитывали как [1,5]:

$$\tau_{av} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (1)$$

$$\tau_b = \frac{I_1 + I_2}{I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2}, \quad (2)$$

$$\tau_d = \tau_2, \quad (3)$$

$$\kappa_d = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_2} \right). \quad (4)$$

Итоговые погрешности определения времен жизни позитронов, интенсивностей $I_{1,2}$ и скорости захвата позитронов дефектами κ_d составляли ± 0.005 нс, ± 0.01 отн. ед. и ± 0.01 нс⁻¹ соответственно.

Спектры ДУАЛ измеряли с помощью аналогичной установки с использованием высококачественного германиевого детектора, имеющего энергетическое разрешение 1.54 кэВ при 511 кэВ. Для калибровки многоканального анализатора использовался набор стандартных источников, имеющих известные γ -фотопики по обе стороны от фиксируемой аннигиляционной линии: изотопы ^{214}Pb с γ -фотопиками при 241.92 кэВ (FWHM = 1.54 кэВ), 295.21 кэВ (FWHM = 1.53 кэВ), 351.92 кэВ (FWHM = 1.52 кэВ) и ^{214}Bi с γ -фотопиком при 609.31 кэВ (FWHM = 1.54 кэВ). Форма аннигиляционной линии 511 кэВ, получаемой для исследуемых образцов, анализировалась с помощью так называемых доплеровских параметров S и W [1]. Параметр S , определяемый как отношение площади центральной части

аннигиляционной линии 511 кэВ к ее общей площади, характеризует аннигиляцию позитронов с валентными электронами атомов (т.е. параметр S чувствителен в основном к дефектам, связанным с свободным объемом среды). Параметр W , определяемый как отношение площади „хвостовых“ частей аннигиляционной линии 511 кэВ к ее общей площади, характеризует аннигиляцию позитронов с основными электронами (т.е. параметр W более чувствителен к химическому окружению аннигиляционного комплекса). Определение параметров S и W на основании спектров ДУАЛ проводили в энергетическом диапазоне 502.29–519.71 кэВ ($\Delta E = 17.42$ кэВ), соответствующем ~ 260 измерительным каналам, обеспечивая таким образом общее энергетическое разрешение 0.067 кэВ/канал. Воспроизводимость анализируемых спектров ДУАЛ обеспечивалась проведением для каждого образца двух независимых измерений, в каждом из которых накапливалась статистика от $\sim 2 \cdot 10^6$ элементарных аннигиляционных событий. Относительные погрешности определения параметров S и W в эксперименте *ex-situ* (когда исследуемые образцы поочередно вынимались из спектрометра для проведения соответствующей термической обработки или использовались образцы различной предыстории) составляли 0.3 и 1.5% соответственно [20]. Поскольку параметр S выбирался близким к ~ 0.50 [1], то соответственно точность его определения в таких условиях составляла ± 0.0015 .

После исследований γ -облученных образцов, их дополнительно отжигали несколько часов при температуре на 30–40°C ниже температуры стеклования, а затем подвергали процедуре восстановления в цикле нагрев–охлаждение от комнатной температуры до температуры перехода в состояние переохлажденной жидкости (значения температур отжига и восстановления были выбраны на основании известных результатов [28]). Это позволило выполнить все исследования в режиме так называемой обратной хронологии в течение достаточно короткого периода времени после γ -облучения, исключив таким образом возможные погрешности, связанные с разнесением измерений во времени. В итоге в рамках развитого методологического подхода оказалось возможным разделить трех принципиально различных структурных состояний ХСП:

- состояние 1, соответствующее γ -облученному стеклу (радиационно состаренное стекло),
- состояние 2, соответствующее γ -облученному стеклу, подвергнутому дополнительному термоотжигу (термически состаренное стекло),
- состояние 3, соответствующее стеклу, термовосстановленному после γ -облучения (свежеприготовленное или несостаренное стекло).

Данная классификация основывается на предположении о том, что процедура восстановления позволяет получить ХСП в состоянии, достаточно близком к свежесинтезированному стеклу [29], в то время как термоотжиг облученных образцов ХСП ниже температуры

стеклования переводит их в термодинамически более равновесное структурное состояние [19,30]. Таким образом, эволюцию нанобъектов пустоты в исследуемых ХСП изучали для трех вышеупомянутых состояний при комплексном использовании основных методов позитроники — спектроскопии ВРАФ и ДУАЛ.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны типичный спектр ВРАФ и последовательность его двухкомпонентной реконструкции для γ -облученного стекла As_2S_3 . В нижней части рис. 1 дополнительно отражен массив среднеквадратических отклонений (СКО) реконструированного спектра ВРАФ от экспериментальных значений, минимальный разброс которого свидетельствует о достаточно высокой надежности используемой процедуры математической реконструкции.

Параметры математической реконструкции экспериментально полученных спектров ВРАФ, а также рассчитанные по формулам (1)–(4) численные значения характеристик захвата позитронов в рамках модели с одним преобладающим типом дефектов [1,5] для γ -облученных (состояние 1), термически состаренных (состояние 2) и восстановленных (состояние 3) образцов ХСП As_2S_3 и AsS_2 приведены в табл. 1 и 2.

Как следует из таблиц, изменения времен жизни позитронов τ_{av} , τ_b и τ_d в образцах с различной предысторией несущественны, не превышают в общем погрешности регистрации. Неизменность времени жизни позитронов в бездефектном состоянии τ_b ожидаема, так как этот параметр определяется главным образом химическим составом ХСП [1,5], а не структурными изменениями в самом облучаемом материале. Постоянство времени

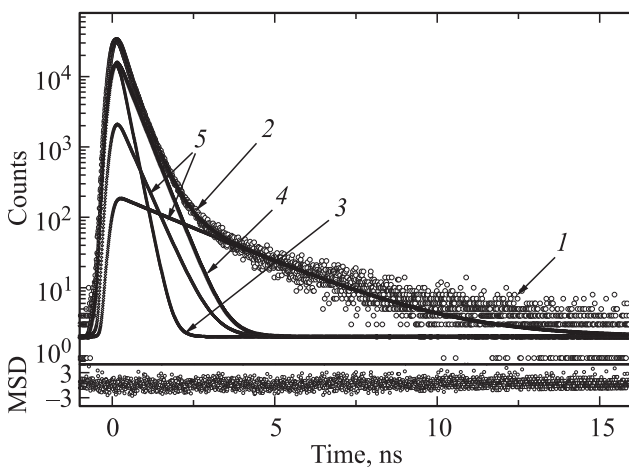


Рис. 1. Экспериментальный спектр ВРАФ γ -облученного стекла As_2S_3 и его двухкомпонентная реконструкция на составляющие с временами жизни позитронов τ_1 и τ_2 с учетом 10% вклада от источника. 1 — эксперимент, 2 — реконструированный спектр, 3 — компонента τ_1 , 4 — компонента τ_2 , 5 — вклад источника.

Таблица 1. Параметры математической реконструкции спектров ВРАФ γ -облученных, отожженных и восстановленных ХСП As_2S_3 и AsS_2

Предыстория ХСП	τ_1 , нс	I_1 , отн. ед.	τ_2 , нс	I_2 , отн. ед.
As_2S_3				
γ -Облученный	0.193	0.38	0.378	0.62
Отожженный	0.196	0.39	0.380	0.61
Восстановленный	0.194	0.42	0.384	0.58
AsS_2				
γ -Облученный	0.204	0.44	0.378	0.56
Отожженный	0.202	0.44	0.377	0.56
Восстановленный	0.203	0.45	0.380	0.55

Таблица 2. Параметры захвата позитронов γ -облученных, отожженных и восстановленных ХСП As_2S_3 и AsS_2

Предыстория ХСП	τ_{av} , нс	τ_b , нс	τ_d , нс	κ_d , нс ⁻¹
As_2S_3				
γ -Облученный	0.308	0.277	0.378	1.57
Отожженный	0.307	0.277	0.380	1.50
Восстановленный	0.304	0.272	0.384	1.47
AsS_2				
γ -Облученный	0.301	0.275	0.378	1.26
Отожженный	0.300	0.273	0.377	1.27
Восстановленный	0.300	0.272	0.380	1.25

жизни позитронов в дефектном состоянии τ_d свидетельствует о том, что в исследуемых ХСП объемы полостей, захватывающих позитроны, не претерпевают существенных изменений под действием радиации. Подобные выводы справедливы и для интерпретации неизменности среднего времени жизни позитронов τ_{av} , свидетельствующего о постоянстве среднестатистического центра масс всех возможных аннигиляционных каналов.

Тем не менее неизменность времен жизни позитронов τ_{av} , τ_b и τ_d еще не является безапелляционным свидетельством отсутствия структурных изменений при γ -облучении и термоотжиге ХСП или, как полагают авторы [17], недостаточной чувствительности метода ВРАФ к радиационно-структурным превращениям вообще, поскольку изменения возможны в других характеристиках захвата позитронов. Действительно, как показано в [15,16], в этих условиях наиболее чувствительным и информативным является скорость захвата позитронов дефектами κ_d . Этот параметр проявляет явную тенденцию к росту при переходе от восстановленных образцов к γ -облученным и отожженным, причем увеличение κ_d для стехиометрического стекла As_2S_3 преобладает при γ -облучении, а для обогащенного серой AsS_2 — при термическом отжиге (см. табл. 2).

Данные результаты целесообразно проанализировать с учетом различия характера влияния воздействующих факторов на спектральное положение края фун-

даментального оптического поглощения исследуемых ХСП. Как показано оптическими *in-situ* исследованиями [25], термический отжиг и процедура восстановления γ -облученных стекол As_2S_3 вызывают коротковолновый сдвиг их края фундаментального оптического поглощения. В случае же γ -облученных стекол AsS_2 отжиг оказывается неэффективным, а восстановление сдвигает край фундаментального оптического поглощения в область больших длин волн. При этом для ХСП обоих составов термический отжиг оказывает коротковолновый сдвиг края оптического поглощения по сравнению с восстановленными образцами.

Таким образом, особенности термоиндуцированного влияния на оптические свойства γ -облученных ХСП As_2S_3 и AsS_2 свидетельствуют о принципиальном различии их структурного состояния. Для объяснения этих различий в [25] были использованы концепции координационного дефектообразования и физического старения ХСП, которые можно применить и для анализа полученных результатов ВРАФ. Так, принимая во внимание, что γ -облучение вызывает переключение ковалентных химических связей в стеклообразной матрице стехиометрического As_2S_3 с последующим возможным образованием пар заряженных координационных дефектов [19], можно объяснить, почему γ -облученный трисульфид мышьяка демонстрирует длинноволновый сдвиг края фундаментального оптического поглощения. Действительно, термическая обработка этого стекла (как термоотжиг, так и восстановление) непременно должны вызывать разрушение γ -индуцированных дефектных центров, восстанавливая тем самым исходное распределение ковалентных химических связей матрицы [19]. Этот подход адекватно объясняет наибольшее значение скорости захвата позитронов дефектами κ_d именно в γ -облученном образце ХСП стехиометрического состава As_2S_3 , где, по оценкам [19], концентрация дефектов максимальна. Поскольку при отклонении от стехиометрии уменьшается концентрация необходимых для γ -индуцированного дефектообразования ковалентных химических связей As-S [31], то соответственно этот процесс не является определяющим в стекле AsS_2 , обогащенном серой, что подтверждается как данными спектроскопии края фундаментального оптического поглощения [25], так и результатами, полученными методом ВРАФ (табл. 2).

С другой стороны, известно, что при увеличении количества халькогена, в данном случае серы, в ХСП увеличивается их подверженность процессам физического старения (как природного, так и индуцированного) за счет эффективной „усадки“ структурной матрицы [23,28,32]. В оптических спектрах эти процессы проявляются в принципиально ином эффекте — коротковолновом сдвиге края фундаментального поглощения [33]. Если же рассматривать влияние структурной усадки на параметры ВРАФ, то можно ожидать увеличение скорости захвата позитронов κ_d за счет фрагментации свободных объемов ХСП [34]. Действительно, как это следует из табл. 2, в стекле AsS_2 параметр κ_d увеличивается при переходе от восстановленного образца

к γ -облученному или отожженному. Учитывая данные оптической спектроскопии [25], можно с уверенностью утверждать, что в данном случае за увеличение скорости захвата позитронов κ_d ответственны именно процессы термо- и γ -индуцированного физического старения.

Данные выводы хорошо согласуются с результатами исследования ДУАЛ, представленными на рис. 2. Не следует ожидать больших эффектов в параметрах формы аннигиляционной линии на S - W -диаграмме, однако точности выше описанной экспериментальной установки при энергетическом разрешении 0.067 кэВ/канал вполне достаточно для надежной фиксации соответствующих изменений, даже с учетом паразитного влияния нескомпенсированного фона [1,20]. Следует отметить, что в уже упоминаемой работе [17] выводы о возможных изменениях в характеристиках ДУАЛ делаются при энергетическом разрешении на уровне ~ 0.23 кэВ/канал, что явно недостаточно для надежных выводов.

На рис. 2 приведены полученные методом ДУАЛ S - W -характеристики ХСП As_2S_3 и AsS_2 разной предыстории. Хорошо видно, что для обоих стекол экспери-

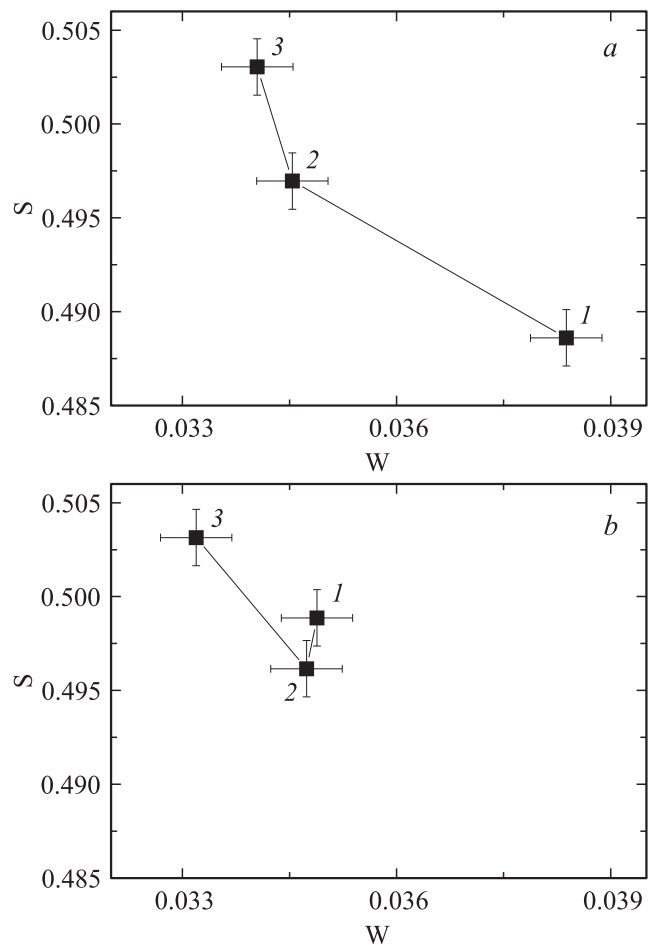


Рис. 2. Экспериментальные S - W -характеристики стекол As_2S_3 (а) и AsS_2 (б) разной предыстории (1 — γ -облученный, 2 — отожженный, 3 — восстановленный), полученные методом спектроскопии ДУАЛ.

ментальные значения, соответствующие восстановленным образцам, располагаются в верхнем левом углу диаграммы, т.е. эти образцы характеризуются наименьшими значениями параметра W и наибольшими значениями параметра S . Переход к отожженным образцам сопровождается снижением параметра S и повышением W . Существенное различие между образцами ХСП проявляется только при переходе к γ -облученному состоянию: доминирующие позиции, соответствующие γ -облученному стеклу As_2S_3 , располагаются в нижнем правом углу S – W -диаграммы (рис. 2, *a*), тогда как для обогащенного серой образца AsS_2 они сдвигаются в положение, промежуточное между состояниями 2 и 3 (рис. 2, *b*).

Данные результаты коррелируют с известными изменениями параметров S и W , наблюдаемыми в кристаллических материалах [20–22,35]. Как известно, бездефектное состояние в них характеризуется наибольшим значением параметра W и наименьшим значением S , т.е. оно находится в правом нижнем углу S – W -диаграммы [20–22,35]. Образование дефектов (в первую очередь тех, которые характеризуются наличием свободного объема) вызывает увеличение S и уменьшение W , причем все промежуточные значения этих параметров, описывающие одинаковые дефектные состояния различной концентрации, образуют прямолинейную траекторию [20–22,35]. В ХСП роль таких дефектов (к которым чувствительны методы ПАС) выполняют области с избытком свободного объема (как атомарного, так и электронного) по отношению к гипотетически бездефектному кристаллическому состоянию [5,30]. Таким образом, в методологии ДУАЛ аналогом бездефектного кристалла является стекло, находящееся в наиболее равновесном состаренном состоянии [30]. Свежесинтезированные или восстановленные ХСП можно рассматривать как наиболее „дефектные“ или неравновесные, поскольку избыток свободного объема (а также энтальпии и конфигурационной энтропии) в них максимален [30]. Именно такое поведение наблюдаем на рис. 2, когда доминирующие S – W -позиции восстановленных образцов располагаются в верхнем левом углу диаграммы, а отжиг (т.е. термоиндуцированное физическое старение, сопровождающееся фрагментацией свободного объема [36]) смещает их в направлении правого нижнего угла.

Если сравнивать на S – W -диаграмме доминирующие позиции, соответствующие γ -облученным стеклам As_2S_3 и AsS_2 (рис. 2), то можно сделать вывод об их принципиальном различии. Поскольку для стекла AsS_2 точки 1 и 2 расположены достаточно близко друг к другу (рис. 2, *b*), можно полагать, что в этом случае воздействие γ -излучения аналогично влиянию термоотжига, т.е. происходит γ -индуцированное физическое старение стекла, сопровождающееся усадкой стеклообразной матрицы и соответствующим уменьшением свободного объема. Как известно, такого рода эффекты действительно хорошо проявляются только в обогащенных халькогеном ХСП, в частности и в системе стекол As-S [28].

Смещение позиции 1 для γ -облученного стекла As_2S_3 на S – W -диаграмме в нижний правый угол (рис. 2, *a*) свидетельствует о том, что в этом случае за захват позитронов отвечают совершенно иные дефектные состояния, связанные со свободным объемом, например дефекты переключения ковалентных химических связей [5,19], о которых упоминалось выше. Рассмотрим, какие изменения можно ожидать на S – W -диаграмме при появлении в матрице ХСП дефектов такого типа.

С одной стороны, образование таких дефектов сопровождается появлением дополнительных свободных объемов за счет разрушенных связей вблизи отрицательно заряженных недокоординированных атомов серы, способных служить центрами захвата позитронов [5,19]. В этом случае мы отдаляемся на S – W -диаграмме от гипотетического „бездефектного состояния“. Однако, с другой стороны, достаточно большой коэффициент захвата позитронов такими дефектами (по сравнению с нейтрально-заряженными свободными объемами) вызывает заметный рост параметра S при слабом изменении параметра W , что в случае незначительной концентрации дефектов (на уровне нескольких атомных процентов, как это характерно для облученных ХСП [19,37,38]) смещает доминирующие позиции на S – W -диаграмме почти вертикально вверх по отношению к „бездефектному состоянию“. В итоге S – W -параметры γ -облученного стекла As_2S_3 оказываются в правом нижнем углу S – W -диаграммы, заметно ближе к „бездефектному состоянию“ по сравнению с состаренными стеклами.

Таким образом, результаты изучения индуцированных структурных превращений в стеклах As_2S_3 и AsS_2 , полученные с использованием методов ВРАФ и ДУАЛ, взаимно коррелируют, подтверждаясь данными спектроскопии их края фундаментального оптического поглощения, что свидетельствует о принципиальной возможности использования комплекса методов позитроники, реализованных в режиме обратной хронологии, для изучения радиационно-индуцированных эффектов в ХСП.

4. Заключение

Техника позитронной аннигиляционной спектроскопии (позитроники) в методологии спектроскопии ВРАФ и ДУАЛ может быть успешно использована для изучения эволюции свободного объема нанообъектов пустоты в ХСП, вызванных воздействием радиации, что продемонстрировано на примере стекол As_2S_3 и AsS_2 . Показано, что скорость захвата позитронов дефектами κ_d проявляет явную тенденцию к росту при переходе от восстановленных образцов к γ -облученным или отожженным. Полученные результаты хорошо согласуются с данными спектроскопии края фундаментального оптического поглощения этих стекол, а также дополняются результатами исследования доплеровских параметров формы аннигиляционной линии S и W в методе ДУАЛ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-90405)

и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № Ф53.2/022).

Список литературы

- [1] R. Krause-Rehberg, H. Leipner. *Positron annihilation in Semiconductors* (Heidelberg, Springer, 1999).
- [2] В.И. Графутин, Е.П. Прокопьев. УФН, **172** (1), 67 (2002).
- [3] В.И. Графутин, Е.П. Прокопьев, С.П. Тимошенко, С.С. Евстафьев, Ю.В. Фунтиков. Микроэлектроника, **38** (6), 464 (2009).
- [4] Р. Бурцл, В.И. Графутин, О.В. Илюхина, Г.Г. Мясциева, Е.П. Прокопьев, С.П. Тимошенко, Ю.В. Фунтиков. ФТТ, **52** (4), 651 (2010).
- [5] O. Shpotyuk, J. Filipecki. *Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron annihilation lifetime study* (Czestochowa, Wyd-wo WSP, 2003).
- [6] И.И. Бардышев, В.И. Михайлов, А.Д. Цыганов, В.П. Шантарович. ФТТ, **15**, 308 (1973).
- [7] О.К. Алексеева, В.И. Михайлов, А.П. Чернов, В.П. Шантарович. ФТТ, **19** (11), 3452 (1977).
- [8] V.V. Kobrin, V.P. Shantarovich. Phys. Status Solidi A, **83**, 159 (1984).
- [9] V.V. Kobrin, V.P. Shantarovich, M.D. Michailov, E.Yu. Turkina. Phys. Scripta, **29**, 276 (1984).
- [10] V.V. Kobrin, V.P. Shantarovich, T.I. Kim, M.D. Michailov. J. Non-Cryst. Sol., **89**, 263 (1987).
- [11] M. Singh, Y.K. Vijay, I.P. Jain, Y.S. Shishodia. J. Non-Cryst. Sol., **93**, 273 (1987).
- [12] O.I. Shpotyuk, J. Filipecki, M. Hyla, A.P. Kovalsiy, R.Ya. Golovchak. Physica B, **308–310**, 1011 (2001).
- [13] O.I. Shpotyuk, J. Filipecki, M. Hyla, A.P. Kovalsiy, R.Ya. Golovchak. J. Optoelectron. Adv. Mater., **3**, 329 (2001).
- [14] O.I. Shpotyuk, J. Filipecki. Mater. Sci. Eng. B, **91–92**, 537 (2002).
- [15] V. Balitska, Ya. Shpotyuk, J. Filipecki, O. Shpotyuk, M. Iovu. J. Non-Cryst. Sol., **357**, 487 (2011).
- [16] Ya. Shpotyuk, V. Balitska, O. Shpotyuk, M. Iovu. J. Optoelectron. Adv. Mater., **11** (12), 2079 (2009).
- [17] Т.С. Кавецкий, В.М. Цмоць, О. Шауша, А.Л. Степанов. ФТП, **48** (1), 11 (2014).
- [18] T. Kavetskyu, M. Vakiv, O. Shpotyuk. Rad. Measurements, **42**, 712 (2007).
- [19] O.I. Shpotyuk. In: *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R. Fairman, B. Ushkov (Amsterdam–Boston–London–N.Y.–Oxford–Paris–San Diego–San Francisco–Singapore–Sydney–Tokyo, Elsevier Academic Press, 2004) p. 215.
- [20] L. Liskay, C. Corbel, L. Baroux, P. Hautojarvi, M. Bayhan, W. Brinkman, S. Tatarenko. Appl. Phys. Lett., **64** (11), 1380 (1994).
- [21] M. Clement, J.M.M. de Nijs, P. Balk, H. Schut, A. van Veen. J. Appl. Phys., **79** (12), 9029 (1996).
- [22] K. Chakraborty, A. Biso, B.N. Ganguly, V. Grover, F.N. Sayed, A.K. Tyagi. Mater. Res. Bull., **47** (11), 3660 (2012).
- [23] O. Shpotyuk, R. Golovchak, A. Kozdras. In: *Chalcogenide glasses: Preparation, properties and applications*, ed. by J.-L. Adam, X. Zhang (Oxford–Cambridge–Philadelphia–New Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2014) p. 209.
- [24] M. Shpotyuk, O. Shpotyuk, R. Golovchak, J. McCloy, B. Riley. J. Non-Cryst. Sol., **386**, 95 (2013).
- [25] Ya. Shpotyuk, M. Shpotyuk. J. Non-Cryst. Sol., **377**, 46 (2013).
- [26] S.K. Sundaram, J.S. McCloy, B.J. Riley, M.K. Murphy, H.A. Qiao, C.F. Windisch, jr., E.D. Walter, J.V. Crum, R. Golovchak, O. Shpotyuk. J. Am. Ceram. Soc., **95** (3), 1048 (2011).
- [27] J. Kansy. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, **374**, 235 (1996).
- [28] R. Golovchak, O. Shpotyuk, A. Kozdras, B.J. Riley, S.K. Sundaram, J.S. McCloy. J. Therm. Anal. Calorim., **103** (1), 213 (2011).
- [29] J.M. Saiter. J. Optoelectron. Adv. Mater., **3**, 685 (2001).
- [30] A. Felts. *Amorphe und glasartige Festkorper* (Berlin, Akademie Verlag, 1983) p. 460.
- [31] R. Golovchak, O. Shpotyuk, J. McCloy, B. Riley, C. Windisch, S. Sundaram, A. Kovalsiy, H. Jain. Phil. Mag., **90** (34), 4489 (2010).
- [32] R. Golovchak, O. Shpotyuk, A. Kozdras, B. Bureau, M. Vlcek, A. Ganjoo, H. Jain. Phil. Mag., **87** (28), 4323 (2007).
- [33] R. Golovchak, A. Kozdras, O. Shpotyuk. J. Non-Cryst. Sol., **356**, 1149 (2010).
- [34] R. Golovchak, A. Ingram, S. Kozyukhin, O. Shpotyuk. J. Non-Cryst. Sol., **377**, 49 (2013).
- [35] G. Brauer, W. Anwand, W. Skorupa, A.G. Revesz, J. Kuriplach. Phys. Rev. B, **66**, 195331 (2002).
- [36] R. Golovchak, A. Kozdras, O. Shpotyuk, Cz. Gorecki, A. Kovalsiy, H. Jain. Phys. Lett. A, **375**, 3032 (2011).
- [37] M. Frumar, A.P. Firth, A.E. Owen. J. Non-Cryst. Sol., **59–60**, 921 (1983).
- [38] O. Shpotyuk, J. Filipecki, M. Shpotyuk. Phys. Status Solidi C, **10** (1), 125 (2013).

Редактор А.Н. Смирнов

Positronics of radiation-induced effects in chalcogenide vitreous semiconductors

O. Shpotyuk^{*,†}, S. Kozyukhin^{*,§}, M. Shpotyuk^{*,♦}, A. Ingram[■], R. Szatanik[‡]

* Scientific Research Company „Carat“, 79031 Lviv, Ukraine

† Jan Dlugosz University, 42200 Czestochowa, Poland

• Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

♦ Lviv Polytechnic National University, 79013 Lviv, Ukraine

■ Opole Technical University, 45370 Opole, Poland

‡ Opole University, 45040 Opole, Poland

§ Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

Abstract Principal effectiveness of positron annihilation spectroscopy methods to study free volume evolution in chalcogenide vitreous semiconductors under radiation influence is proved at the example of glassy As₂S₃ and AsS₂. The results of positron annihilation lifetime and Doppler broadening of annihilation line measurements provided in a backward chronology are in full agreement with experimental data of optical spectroscopy in the fundamental absorption edge region, being adequately described within coordination topological defects and physical ageing concepts.