

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ „ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

**ШПОТЮК МИХАЙЛО ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 621.315.592:539.213

**РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНЕ ФІЗИЧНЕ СТАРІННЯ  
СКЛУВАТИХ СЕЛЕНІДІВ МИШ’ЯКУ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів – 2010

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету „Львівська політехніка” та в Науково-виробничому підприємстві „Карат”

**Науковий керівник** кандидат технічних наук, доцент,  
**Ваків Микола Михайлович,**  
Національний університет „Львівська політехніка”,  
професор кафедри напівпровідникової електроніки

**Офіційні опоненти** доктор технічних наук, професор,  
**Ціж Богдан Романович,**  
Львівський Національний університет ветеринарної  
медицини та біотехнологій ім. С.З. Гжицького,  
завідувач кафедри загальнотехнічних дисциплін

кандидат фізико-математичних наук,  
**Кадан Віктор Миколайович,**  
Інститут фізики НАН України,  
старший науковий співробітник

Захист відбудеться „23” квітня 2010 року о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.12 у Національному університеті „Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Національного університету „Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1

Автореферат розісланий „\_\_\_” березня 2010 року

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
професор

**Заячук Д.М.**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Халькогенідні склуваті напівпровідники (ХСН), тобто сполуки елементів IV та V груп Періодичної таблиці з халькогенами (S, Se і Te, але не O), отримані шляхом різкого загартування розплаву, належать до числа унікальних розпорядкованих твердих тіл, які знаходять широке застосування в сучасній оптоелектронній техніці. Їх унікальність проявляється, насамперед, у високій чутливості до дії зовнішніх факторів (світлового випромінювання, температури, іонізуючої радіації, електромагнітних полів і т.п.), що в сукупності з високою прозорістю в ІЧ діапазоні спектру, а також відносною дешевизною технологічного процесу отримання створює привабливі умови для розробників дозиметричних систем промислового призначення, пристроїв оброблення, передачі та збереження оптичної інформації, хвилеводів ІЧ випромінювання, сенсорів температури та газів, тощо. Останнім часом завдяки успіхам провідних оптоелектронних фірм, зокрема таких як *Energy Conversion Devices Inc.*, *Amorphous Materials Inc.*, *Corning Inc.*, *Galileo Co*, *FiberCore Jena GmbH*, *Merck Ltd*, *Oxford Electronics Ltd*, *Hoya Co Ltd*, *Umicore IR Glass*, ХСН переживають практично своє друге народження.

Серед численних систем ХСН, досконало вивчених за понад півстолітню історію з часу відкриття їх напівпровідникових властивостей Б.Т. Коломійцем та Н.О. Горюною, особливе місце займають склуваті селеніди миш'яку As-Se. Як типові представники ХСН, вони характеризуються достатньо широкою областю склування в межах від чистого Se аж до As-надлишкових бінарних сполук типу  $As_3Se_2$ , проявляючи при цьому характерну насиченість ковалентних хімічних зв'язків при широкій варіації їх середнього числа на атом від 2.0 до 2.7. Тому ці скла нерідко розглядаються в якості модельних не лише з точки зору їх прикладних застосувань, але й фундаментальних досліджень склоформуючої здатності ковалентно-пов'язаних сіткових систем.

Однак широкому впровадженню ХСН сьогодні істотно перешкоджає ризик, притаманна всім склуватим матеріалам, а саме їх метастабільність. Причина метастабільності – збереження в твердому склоподібному стані певних ознак рідини в силу специфіки самого технологічного процесу отримання ХСН – загартування розплаву. По суті справи, ХСН є переохолодженими рідинами з надвисокою в'язкістю, характерною для твердих тіл. Як результат метастабільності в ХСН виступають явища фізичного старіння, тобто поступове наближення їх ентальпії екстрапольованих рівноважних станів переохолодженої рідини в процесі довготривалої витримки як при підвищених температурах (аж до температури розм'якшення), так і в нормальних умовах зберігання, коли говорять про так зване природне фізичне старіння. Повністю усунути процеси фізичного старіння неможливо, але їх обов'язково потрібно

передбачити, спрогнозувавши кількісно, особливо коли йдеться про використання ХСН у високонадійній функціональній електроніці.

Альтернативним розв'язанням проблеми фізичного старіння може бути використання зовнішніх чинників, які здатні прискорити наближення ХСН до умов термодинамічної рівноваги. До них відносять, зокрема, високоенергетичні іонізуючі опромінення, здатні за рахунок високої проникної здатності та ефективного збудження електронно-дефектної підсистеми активувати суттєві релаксаційно-структурні перетворення, недосяжні в умовах термічних збуджень. У даній роботі розглянуто процеси природного та  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння в ХСН бінарної системи As-Se.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась відповідно до планів наукової діяльності кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету „Львівська політехніка” і Львівського науково-дослідного інституту матеріалів Науково-виробничого підприємства “Карат”. Автор брав участь у виконанні наступних наукових проектів:

- проект “Наноструктурна модифікація безкисневих сіткових стеклок для ІЧ техніки” (№ держреєстрації 0106U011572) в рамках Договору між Урядом України і Урядом Республіки Польща про співробітництво у сфері науки та технологій (2006-2008 рр.);

- проект “Природне та фізичне старіння в неорганічних стеклах: принципово нові рішення для прикладного застосування” (№ держреєстрації 0107U010527) в рамках Угоди про культурне та науково-технічне співробітництво між Урядом України і Урядом Французької Республіки і Програми спільних дій в галузі науково-технологічного співробітництва між Україною та Францією „Дніпро” (2007-2008 рр.);

- проект “Вивчення структури екологічно-чистих склоподібних напівпровідників для застосування в оптоелектроніці” (№ держреєстрації 0109U002841) в рамках Договору між Урядом України і Урядом Угорської Республіки про співробітництво в сфері науки та технологій (2007-2008 рр.);

- проект “Самоорганізація сіткових халькогенідних склоутворюючих систем” (№ держреєстрації 0109U007239) в рамках Угоди між Урядом України і Урядом Російської Федерації про науково-технологічне співробітництво і Угоди про співробітництво Державного Фонду фундаментальних досліджень України і Російського Фонду фундаментальних досліджень (2009-2010 рр.).

*Мета роботи* – вивчити ефекти радіаційно-індукованого фізичного старіння в склуватих селенідах миш'яку  $As_xSe_{1-x}$ , побудувати феноменологічну модель для їх опису та обґрунтувати можливість стабілізації та направленої модифікації фізичних властивостей даних стеклок під дією радіаційного опромінення для приладних застосувань в оптоелектроніці.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

- методом диференціальної скануючої калориметрії ідентифікувати композиційні межі прояву ефектів короткотермінового та довготермінового природного фізичного старіння в склуватих селенідах миш'яку  $As_xSe_{1-x}$ ;
- встановити закономірності впливу  $\gamma$ -опромінення на ДСК-рефлекси свіжоприготованих ХСН системи As-Se;
- дослідити композиційні особливості  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння ХСН  $As_xSe_{1-x}$  в залежності від характеру їх попереднього натурального експонування та визначити можливий вплив  $\gamma$ -опромінення на процеси природного фізичного старіння в цих склах;
- вивчити процеси  $\gamma$ -індукованого фазового розшарування в Se-збагачених склуватих селенідах миш'яку;
- побудувати феноменологічну модель для опису ефектів природного та радіаційно-індукованого фізичного старіння, а також обґрунтувати можливість модифікації та стабілізації експлуатаційних параметрів ХСН під дією радіаційного опромінення.

*Об'єкт* дослідження – склуваті селеніди миш'яку.

*Предмет* дослідження – ефекти радіаційно-індукованого фізичного старіння в склуватих селенідах миш'яку.

Диференціальна скануюча калориметрія – основна *експериментальна методика*, яка використовувалася для розв'язання поставлених задач та досягнення кінцевої мети дисертаційної роботи. Для контролю аморфності досліджуваних зразків ХСН додатково використовувались ІЧ-мікроскопія та рентгендіфрактометричні дослідження. Математичну обробку отриманих ДСК-рефлексів проведено з допомогою пакету програм фірми NETZSCH.

**Наукова новизна одержаних результатів. У дисертації вперше:**

1. Встановлено композиційні межі ефектів природного фізичного старіння в ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$ . Показано, що дані ефекти проявляються як короткотермінове (для стекол з  $x < 0.3$ , попередньо зістарених протягом кількох місяців) та довготермінове (для стекол з  $x < 0.4$ , попередньо зістарених протягом десятка років) фізичне старіння. Встановлено, що вікно реверсивності властивостей в ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  існує лише для випадку короткотермінового старіння, що зумовлено процесами структурної релаксації ланцюгових Se-збагачених комплексів  $Se_n$  для  $n \geq 3$ , тоді як довготермінове фізичне старіння проявляється у всіх Se-збагачених складах ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  з  $x < 0.4$ , що характеризуються недокоординованою сітковою структурою із середнім числом обмежень ступеней вільності Лагранжа на один атом формульної одиниці менше 3.
2. Показано, що в залежності від часу попередньої ізотермічної витримки досліджуваних зразків ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  вплив  $\gamma$ -опромінення на процеси фізичного старіння в них проявляється як ефекти  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння безпосередньо в полі радіації та післярадіаційного

природного фізичного старіння в нормальних умовах натурального експонування.

3. Встановлено, що ефекти  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння в Se-збагачених ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  ( $x < 0.3$ ), аналогічно як і короткотермінового природного фізичного старіння, зумовлюються ущільненням атомної структури, що проявляється у підвищенні температури розм'якшення та збільшенні площі ендотермічного піку в області переходу скло-переохолоджена рідина. Дані ефекти характерні лише для свіжоприготованих та короткотерміново-зістарених зразків ХСН.

4. Показано, що  $\gamma$ -опромінення довготерміново зістарених ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  активує в них лише додаткове післярадіаційне природне фізичне старіння.

5. Встановлено, що при додатковому післярадіаційному природному фізичному старінні в ХСН евтектичного складу  $As_{0.2}Se_{0.8}$  з'являється подвійний пік релаксації, зумовлений можливим  $\gamma$ -індукованим фазовим розшаруванням склоформуєчих структурних фрагментів матриці.

6. Феноменологічно описано процеси природного та  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння в рамках конфігураційно-координатної діаграми, що включає сукупність багатоямних потенціалів основного структурного стану ХСН і термоіндукованих переходів між ними з можливістю активації вертикальних радіаційно-індукованих збуджень з їх подальшою релаксацією в більш термодинамічно рівноважний стан.

7. Обґрунтовано можливість цілеспрямованої модифікації та стабілізації експлуатаційних параметрів ХСН бінарної системи As-Se під дією радіаційного опромінення з метою отримання стабільних стекел для приладних застосувань в ІЧ техніці.

**Практичне значення одержаних результатів.** В роботі закладено основи комплексного розуміння специфіки ефектів фізичного старіння в склуватих селенідах миш'яку та впливу на них високоенергетичного  $\gamma$ -опромінення. Проведені дослідження дають змогу відбирати для приладного застосування скла, що найбільш стійкі до процесів фізичного старіння, а також вказують на можливість цілеспрямованої модифікації їх фізичних властивостей за допомогою радіаційної обробки, що може суттєво розширити область практичного застосування ХСН в оптоелектронному функціональному приладобудуванні.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертантом проведено пошук, аналіз та систематизацію літературних даних по проблемі термодинамічних особливостей релаксаційних процесів в ХСН [1]; безпосередньо підготовлено зразки ХСН до калориметричних вимірювань, отримано ДСК-рефлекси опромінених і неопромінених зразків із різною термічною передісторією, проведено математичну обробку отриманих результатів [1-7,9-16,20-22]; описано мікроструктурні особливості ефектів старіння в склуватих селенідах миш'яку [1,5-6,9-10,14-16,20-22]; запропоновано загальну конфігураційно-

координатну модель для опису деградаційних перетворень в ХСН [8,17-19]; сформульовано основні положення та висновки дисертації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на 12 українських та міжнародних наукових форумах, серед яких: Шестая международная научно-практическая конференция «Современные информационные и электронные технологии» (Одеса, Україна, 2005); XI-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Злотий Поток, Польща, 2005); Second International Workshop on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (Сіная, Румунія, 2005); XII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Львів, Україна, 2006); 7-th International Conference Solid State Chemistry (Пардубіце, Чехія, 2006); Відкриті науково-технічні конференції професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету „Львівська політехніка” (Львів, Україна, 2007, 2009); XIII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Устронь Слянські, Польща, 2007); XXI-st International Congress on Glass (Страсбург, Франція, 2007); Third International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, (Брашов, Румунія, 2007); XIV-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Львів, Україна, 2008); Десята міжнародна науково-практическая конференция «Современные информационные и электронные технологии» (Одеса, Україна, 2009).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковані в 22 роботах, серед яких – 10 наукових статей: 8 статей у фахових виданнях, 1 стаття в збірнику наукових праць (без співавторів) і 1 стаття в матеріалах конференцій (без співавторів). 12 робіт опубліковано у збірниках тез доповідей конференцій.

**Структура і об’єм дисертації.** Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, загальних висновків, додатку та списку цитованої літератури. Основний зміст роботи викладено на 136 сторінках машинописного тексту. Він містить 25 рисунків та 9 таблиць, а також список цитованої літератури з 142 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено об’єкт і предмет досліджень, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації, а також про структуру дисертації.

**Перший розділ** дисертаційної роботи присвячено огляду термодинамічних особливостей релаксаційних процесів в ХСН. Подано та проаналізовано відомі з літературних джерел дані про ХСН – структурні типи, особливості будови та фізико-хімічні властивості. Особлива увага

приділена вивченню ефектів природного та індукованого фізичного старіння. На підставі аналізу розглянутої наукової літератури встановлено, що ефекти природного фізичного старіння є на сьогодні недостатньо вивченими, а літературні дані нерідко досить суперечливі та потребують певного уточнення, в той час як вплив високоіонізуючого  $\gamma$ -опромінення на старіння в ХСН не досліджувався взагалі.

**Другий розділ** присвячений опису основних фізико-хімічних властивостей склуватих селенідів миш'яку та методології їх експериментальної характеристики.

З огляду основних властивостей досліджуваних об'єктів за даними рентгено-дифрактометричних досліджень, ядерного магнітного резонансу, ядерного квадрупольного резонансу та Раманівської спектроскопії зроблено висновок про повну відповідність структури стекел системи As-Se в області Se-збагачених складів моделі хімічно-впорядкованої ковалентно-пов'язаної сітки, де вважається, що піраміди  $\text{AsSe}_{3/2}$  є рівномірно розподіленими по матриці скла і з'єднуються між собою ланцюгами, утвореними атомами Se.

Детально описано методологію синтезу, обробки та експрес-діагностики відібраних зразків ХСН системи  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.5, 0.53, 0.55$ ). Наведено технічні параметри радіаційної обробки досліджуваних ХСН: опромінення зразків проводили в умовах стаціонарного радіаційного поля, створеного  $\gamma$ -квантами радіоактивних ізотопів  $\text{Co}^{60}$  з середньою енергією 1,25 МеВ, при загальній поглинутій дозі  $\sim 2$  МГр.

Висвітлено методику калориметричних досліджень, які виконувались за допомогою мікрокалориметра NETZSCH 404/3/F (Німеччина), попередньо відкаліброваного шляхом вимірювання температур плавлення серії стандартних зразків (In, Sn, Zn і Al). Для аналізу отриманих результатів використано пакет програм фірми NETZSCH.

У **третьому розділі** описані радіаційні ефекти в фізичному старінні склуватих селенідів миш'яку.

Із представлених результатів ДСК-досліджень свіжоприготованих ХСН  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ , що були піддані 2-місячній ізотермічній витримці та  $\gamma$ -опроміненню тієї ж тривалості, зроблено висновок, що ефекти короткотермінового та  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння мають ті ж композиційні межі. Обидва ефекти проявляються у збільшенні температури розм'якшення  $T_g$  та площі  $A$  ендотермічного піку в області переходу скло-переохолоджена рідина для ХСН  $\text{As}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$  і  $\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$  (див. Табл. 1 і Рис. 1). Для всіх інших стекел зміни у цих параметрах знаходяться у межах похибки досліджувальної апаратури. На основі отриманих експериментальних даних показано, що  $\gamma$ -опромінення призводить до посилення ефекту природного фізичного старіння.

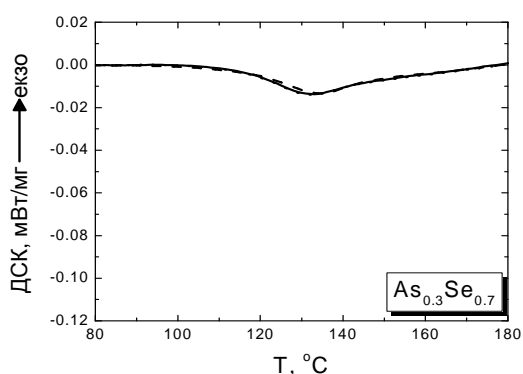
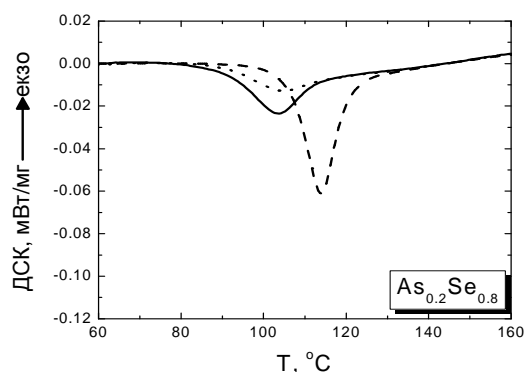
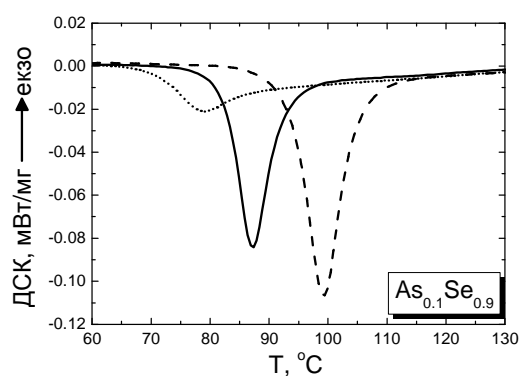
Специфіку процесів фізичного і радіаційно-індукованого старіння в свіжоприготованих склах As-Se відображено за допомогою ентальпійної діаграми переходу ХСН з метастабільного стану свіжоприготованого скла у більш термодинамічно вигідний стан зістареного скла (Рис. 2).



Таблиця 1

Параметри переходу скло-переохолоджена рідина, визначені з ДСК-рефлексів (швидкість нагріву 5 К/хв) свіжоприготованих та неопромінених і  $\gamma$ -опромінених 2-місячно зістарених ХСН системи As-Se.

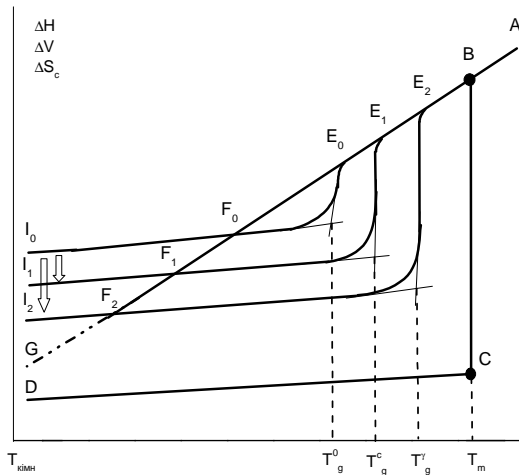
Склад ХСН	$T_g, ^\circ\text{C}$			Площа піку А, Дж/г		
	Свіжо-приготовані	2-місячно зістарені	$\gamma$ -опромінені	Свіжо-приготовані	2-місячно зістарені	$\gamma$ -опромінені
$\text{As}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$	69.7	82.8	92.0	0.7	4.2	8.8
$\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$	94.0	94.9	106.8	0.6	1.8	5.3
$\text{As}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$	115.2	115.0	115.4	1.2	1.3	1.2
$\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$	178.9	179.9	180.1	1.3	1.2	1.4
$\text{As}_{0.45}\text{Se}_{0.55}$	179.1	180.0	179.6	0.9	0.8	0.6
$\text{As}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	162.1	163.6	164.1	0.3	0.3	0.1
$\text{As}_{0.53}\text{Se}_{0.47}$	147.0	147.8	148.1	0.7	0.4	0.6
$\text{As}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$	134.6	135.0	135.5	~0	~0	~0



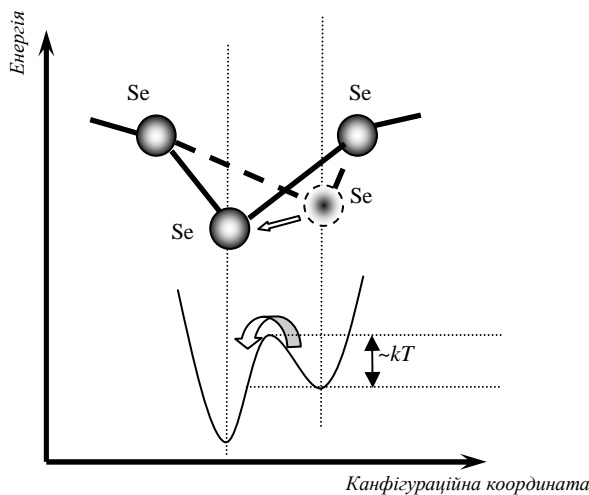
**Рис. 1.** ДСК-рефлекси ХСН  $\text{As}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ ,  $\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$  і  $\text{As}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ : свіжоприготований (точкова крива), 2-місячно зістарений (суцільна крива) та  $\gamma$ -опромінений (пунктирна крива) зразки.

Природа короткотермінового фізичного старіння Se-збагачених селенідів миш'яку пояснена в рамках ланцюгової моделі можливістю атомів Se змінювати своє положення всередині полімерного ланцюга Se-Se-Se в межах метастабільних станів, що описуються двоямним потенціалом (див. Рис. 3). Згідно ланцюгової моделі такі селенові комірки зникають при  $x > 0.25$ . Тобто, починаючи зі стекл  $\text{As}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ , в структурі яких повністю домінують

поєднані спільним кутом піраміди  $\text{AsSe}_3$ , елементарні релаксаційні зміщення атомів Se повністю зникають. Очевидно, що саме з цим і пов'язане помилкове віднесення нижньої композиційної границі вікна реверсивності (тобто діапазону складів, які характеризуються оптимально-координованою структурою з точки зору числа обмежень ступеней вільності Лагранжа та повною відсутністю ефектів фізичного старіння) біля  $x \approx 0.28$  у роботах П. Булчанда із співавторами.

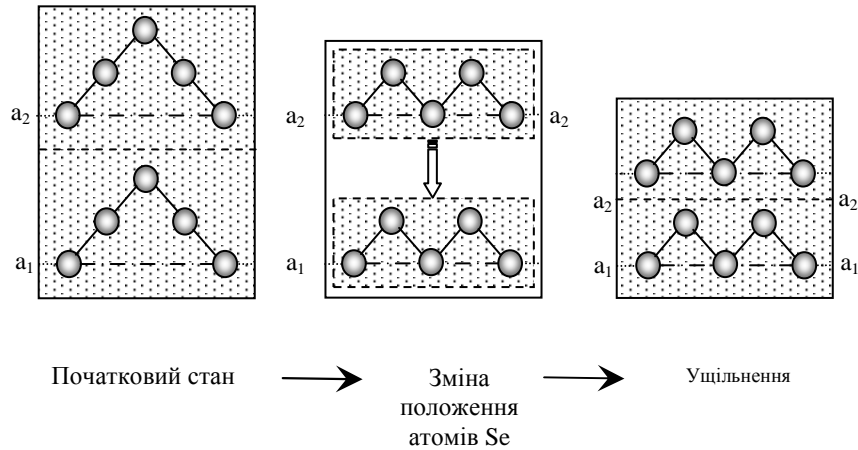


**Рис. 2.** Ентальпійна діаграма для опису ефектів фізичного старіння в свіжоприготованих ХСН системи As-Se:  
 $I_0F_0E_0B \rightarrow I_1F_1E_1B$  – старіння при нормальних умовах,  
 $I_0F_0E_0B \rightarrow I_2F_2E_2B$  –  $\gamma$ -індуковане старіння.



**Рис. 3.** Схематичне зображення зміни положення атомів Se всередині полімерного ланцюга в межах метастабільних станів двоямного потенціалу.

Показано, що самими лише релаксаційними зміщеннями атомів Se процеси фізичного старіння не вичерпуються. Внаслідок таких релаксаційних актів в ХСН утворюється вільний об'єм, який може зрелаксувати, в результаті чого відбувається додаткове ущільнення структури (при переході в більш термодинамічно вигідний стан в склуватій матриці повинен зникати притаманний ХСН надлишок об'єму в порівнянні із станом переохолодженої рідини). Два вищевказані процеси не можуть розглядатись окремо, вони разом спричиняються до появи ефекту короткотермінового фізичного старіння в Se-збагачених селенідах миш'яку, як це показано на Рис 4.



**Рис. 4.** Схематичне зображення процесів короткотермінового старіння в Se-збагачених селенідах миш'яку за рахунок зміни положення атомів Se всередині полімерного ланцюга в межах метастабільних станів двоямного потенціалу.

Особливості процесів радіаційно-індукованого фізичного старіння в ХСН розглянуто в припущенні про два типи процесів, що можуть викликатися дією високоенергетичного  $\gamma$ -опромінення, зокрема:

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 в області середнього порядку без жодних змін локальної атомної координації та типу ковалентних хімічних зв'язків.

Показано, що у випадку ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  працює другий механізм, коли гору беруть бездефектні процеси переорієнтації атомів і система в цілому наближається до екстрапольованих станів термодинамічної рівноваги переохолодженої рідини. В результаті  $\gamma$ -індукованого впорядкування атомної структури ХСН зростає їх температура розм'якшення  $T_g$  та швидкість релаксації до термодинамічної рівноваги, як це і спостерігається експериментально для  $As_{0.1}Se_{0.9}$  і  $As_{0.2}Se_{0.8}$ .

**Четвертий розділ** присвячений вивченню радіаційних ефектів старіння в ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$ , що були піддані попередній коротко- та довготерміновій деградації шляхом натурального експонування.

Виявлено, що композиційні межі як природного, так і  $\gamma$ -індукованого, 2- та 6-місячного фізичного старіння ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  повністю співпадають. Про це свідчить збільшення температури розм'якшення  $T_g$  та площі  $A$  ендотермічного піку в області переходу скло-переохолоджена рідина в ХСН з  $x < 0.3$ . При цьому існує відмінність у величині цих ефектів: якщо природне фізичне старіння посилюється з часом, то ефект  $\gamma$ -індукованого

фізичного старіння в 6-місячно зістарених зразках є меншим, ніж у свіжоприготованих.

При довготерміновій термодеградації спостерігається суттєво більше зростання температури розм'якшення та площі ендотермічного піку в області переходу скло-переохолоджена рідина в порівнянні з короткотерміновим старінням. Ефект довготермінового фізичного старіння спостерігається в усіх зразках ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  з  $x < 0.4$ , практично зникаючи в зразках із  $x \geq 0.4$ .

Встановлено, що вікно реверсивності в ХСН системи  $As_xSe_{100-x}$  існує лише для випадку короткотермінового фізичного старіння, що має в своїй основі принципово інший мікроструктурний механізм, ніж у випадку довготермінового старіння. Після 20 років зберігання зразків у нормальних умовах вікно реверсивності існує лише в одній точці поблизу  $x=0.4$ , де  $As_xSe_{1-x}$  досягає оптимально-координованої структури з безпосередньо зв'язаними між собою  $AsSe_{3/2}$  пірамідами.

Показано, що  $\gamma$ -опромінення 20-річно зістарених ХСН  $As_xSe_{1-x}$  протягом 2 місяців не викликає жодних ефектів старіння в досліджуваних зразках. Проте 2 місяці ізотермічної витримки при нормальних умовах  $\gamma$ -опромінені довготерміново зістарених зразків призводять до появи додаткового післярадіаційного фізичного старіння Se-збагачених ХСН ( $x < 0.3$ ) (див. Табл. 2). Різницеві сигнали між опроміненними та неопроміненними зразками є додатковим свідченням наявності ефекту післярадіаційного старіння Se-збагачених селенідів миш'яку. Форма цих різницевих сигналів повністю відповідає особливостям ДСК-рефлексів. Зникнення різницевих сигналів після першого циклу нагрів-охолодження дає підтвердження термічного стирання спостережуваних змін.

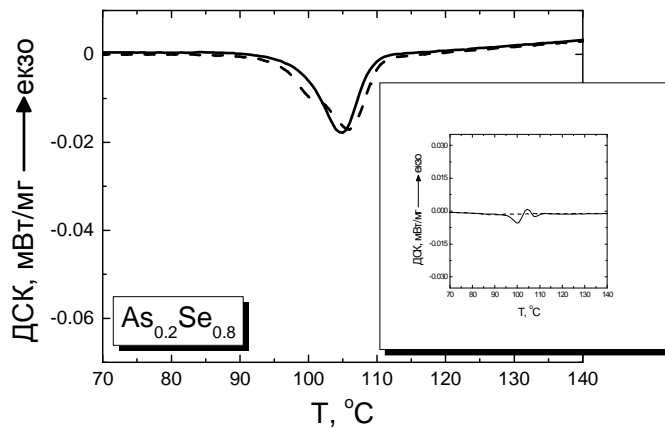
Таблиця 2

Параметри переходу скло-переохолоджена рідина, визначені з ДСК-рефлексів (швидкість нагріву 1 К/хв) неопромінені та  $\gamma$ -опромінені 20-річно зістарених ХСН системи As-Se.

Склад ХСН	$T_g, ^\circ C$			Площа піку $A, Дж/г$		
	Не-опромінені	$\gamma$ -опромінені	$\Delta T_g, ^\circ C$	Не-опромінені	$\gamma$ -опромінені	$\Delta A, Дж/г$
$As_{0.1}Se_{0.9}$	85.9	87.6	1.7	11.1	12.1	1.0
$As_{0.2}Se_{0.8}$	98.2	102.3	4.1	6.1	7.6	1.5
$As_{0.3}Se_{0.7}$	106.3	106.1	-0.2	3.1	3.1	0
$As_{0.4}Se_{0.6}$	162.8	163.1	0.3	0.2	0.2	0
$As_{0.45}Se_{0.55}$	161.2	161.5	0.3	0.1	0.1	0
$As_{0.5}Se_{0.5}$	152.3	152.2	-0.1	~0	~0	0
$As_{0.53}Se_{0.47}$	133.5	133.3	-0.2	0.4	0.4	0
$As_{0.55}Se_{0.45}$	113.3	113.4	0.1	0.4	0.4	0

Продемонстровано, що в  $\gamma$ -опроміненому ХСН евтектичного складу  $As_{0.2}Se_{0.8}$  з'являється подвійний пік релаксації після додатковій 2-місячній

витримці при нормальних умовах – невеликий додатковий пічок знаходиться на низькотемпературній стороні основного ендотермічного ДСК-піку (див. Рис. 5). Цей результат може трактуватися як роздвоєння переходу скло-переохолоджена рідина, де температура початку першого ендотермічного процесу є приблизно на 6 °С нижчою, ніж температура початку другого процесу.



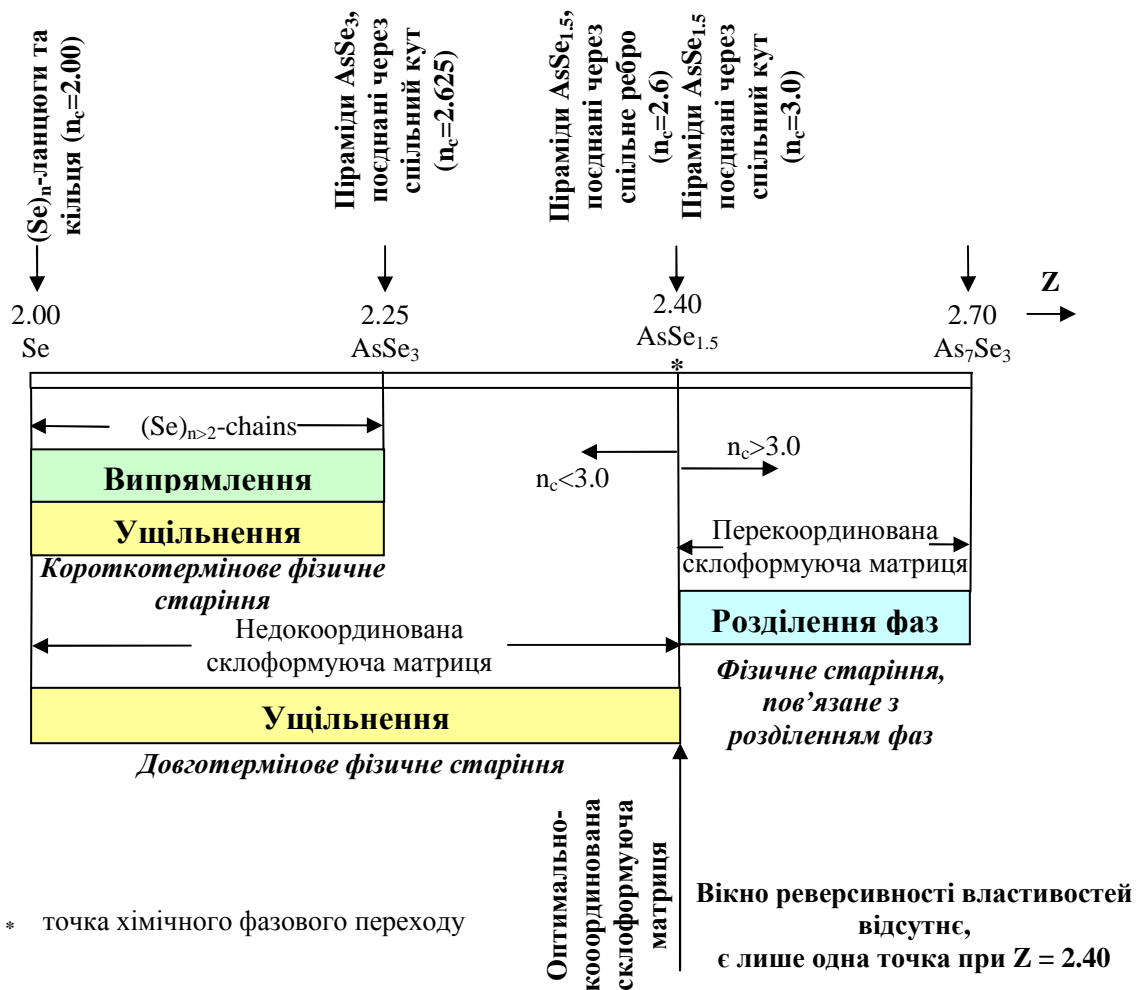
**Рис. 5.** ДСК-рефлекси ХСН  $As_{0.2}Se_{0.8}$ : 20-річно зістарений (суцільна крива) та додатково підданий  $\gamma$ -опроміненню (пунктирна крива) зразки. На вставці – різницевий сигнал між опроміненним та неопроміненним зразком.

Показано, що в основі післярадіаційного фізичного старіння довготерміново зістарених ХСН, як і у випадку короткотермінового старіння, лежать переміщення атомів Se в межах метастабільних станів всередині ланцюга Se-Se-Se. Але, оскільки процес природного фізичного старіння за 20 років ізотермічної витримки досягнув свого насичення, то подальша релаксація структури можлива лише після переорієнтації довгих атомних фрагментів. Саме це відбувається під час  $\gamma$ -опромінення ХСН і призводить до появи ефекту післярадіаційного старіння довготерміново зістарених ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  з  $x < 0.3$ .

В п'ятому розділі проаналізовано мікроструктурні особливості прояву ефектів природного та  $\gamma$ -індукованого старіння в ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$ .

На основі формалізму ланцюгової моделі та алгоритму розрахунку числа обмежень ступеней вільності Лагранжа проаналізовано мікроструктурні особливості прояву ефектів фізичного та  $\gamma$ -індукованого старіння в ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$ . Композиційні особливості короткотермінового та  $\gamma$ -індукованого старіння повністю визначаються ланцюговою моделлю, а довготермінового старіння – числом обмежень ступеней вільності Лагранжа на один атом формульної одиниці скла. На основі встановлених закономірностей побудовано модель фізичного старіння в ХСН As-Se, показану на Рис. 6.

Для опису спостережуваних ефектів фізичного старіння в ХСН As-Se побудовано конфігураційно-координатну модель, що описує всі можливі атомні стани та систему індукованих переходів між ними, відображаючи таким чином феноменологію індукованих структурних перетворень.

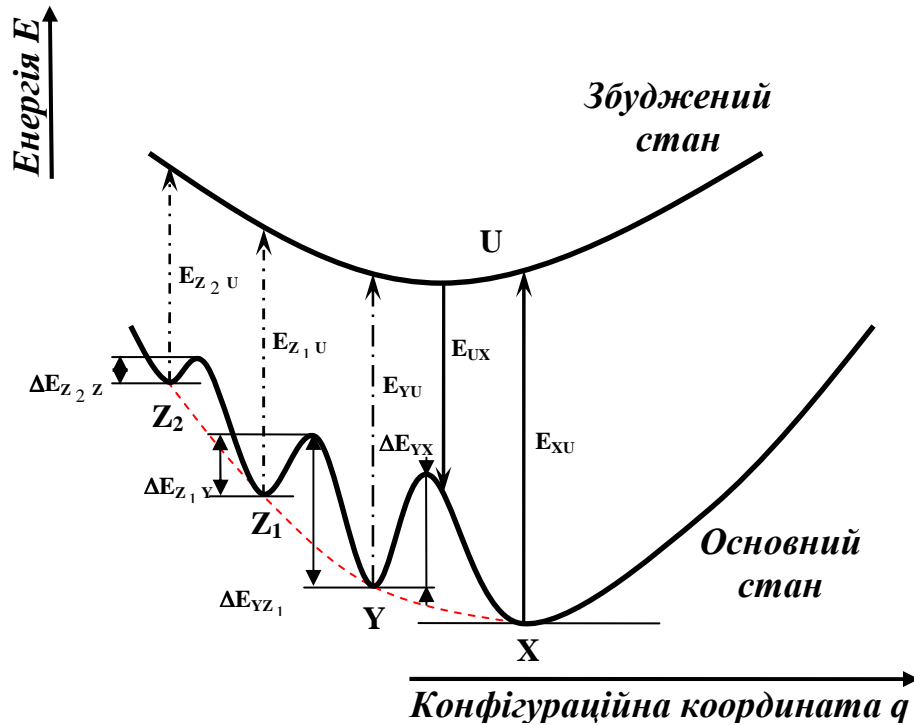


**Рис. 6.** Схематична діаграма для відображення ефектів фізичного старіння в ХСН As-Se.

Побудована модель (див. Рис. 7) відповідає принципам загальності (враховується як нативна, так і індукована метастабільність ХСН), селективності (передбачена можливість реалізації як вертикальних, так і горизонтальних переходів типу тунелювання через бар'єр, а також – випромінювальних і безвипромінювальних переходів) та кількості (при описі складних індукованих активаційних процесів враховується співвідношення між відповідними потенціальними бар'єрами).

Основний структурний стан ХСН відображає нижній багатоямний потенціал (щонайменше чотириямний). Кожен мінімум такої квазіпараболи відповідає певному структурному стану в матриці скла. Переходи між станами відповідають ефектам короткотермінового та довготермінового природного фізичного старіння і здійснюються шляхом тунелювання через бар'єр. Величини цих бар'єрів та початкова заселеність станів визначаються складом ХСН. Мінімуми цієї квазіпараболи розташовуються так, що потенціальний бар'єр, який потрібно подолати при переході з вищого стану в

нижчий, є меншим за бар'єр зворотного переходу. Ще одною особливістю розташування квазіпарабол основного стану є те, що потенційні бар'єри, які потрібно подолати в процесі природного фізичного старіння, збільшуються в напрямку до дна огинаючої параболи. Збуджений стан зображається досить широкою параблою, що визначається сильною електрон-фононною взаємодією, характерною для ХСН.



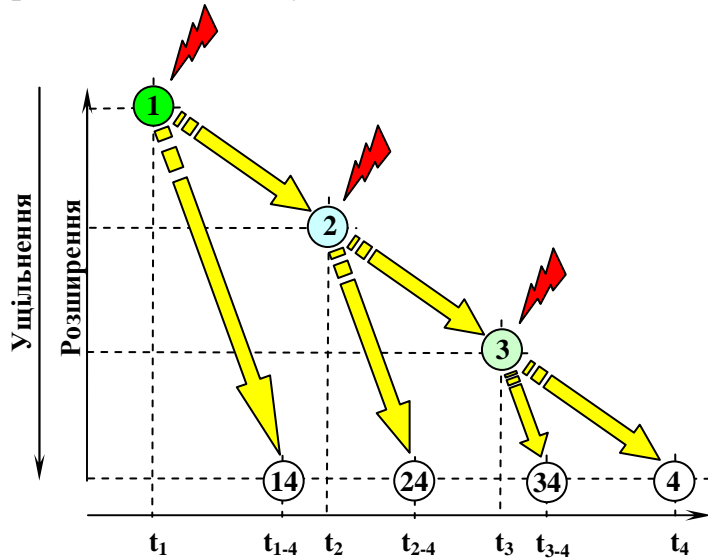
**Рис. 7.** Конфігураційно-координатна модель для пояснення ефектів старіння в системі ХСН As-Se.

Під дією зовнішніх факторів (наприклад,  $\gamma$ -опромінення) система отримує достатньо енергії для переходу у збуджений короткоживучий стан. Збудження, яке відбувається за рахунок  $\gamma$ -опромінення, проявляється в отриманні склуватою матрицею додаткової енергії, необхідної для подальших релаксаційних перетворень.

Із збудженого стану структурні фрагменти можуть повернутись в початковий стан без будь-якої зміни конфігураційної координати або ж відбуватиметься зміщення робочої точки, яка описує стан структурного фрагменту, до дна параболи із зміною конфігураційної координати. Такі переходи структурних фрагментів із більш високих квазіпарабол основного стану в більш низькі через збуджений стан відповідають ефектам радіаційно-індукованого фізичного старіння, які експериментально спостерігаються в склуватих селенідах миш'яку.

Представлено можливості цілеспрямованої модифікації склуватих селенідів миш'яку шляхом їх попередньої радіаційної обробки за допомогою схематичної діаграми для опису ефектів  $\gamma$ -індукованого старіння (див.

Рис. 8). Показано, що  $\gamma$ -опромінення дозволяє отримати структуру, аналогічну до довготерміново зістареного скла, за набагато менший проміжок часу, причому чим скоріше після синтезу почати  $\gamma$ -опромінення, тим швидше можна досягнути максимально стабільного стану. Відповідно, отримані таким чином ХСН є набагато привабливішими з точки зору прикладних застосувань.



**Рис. 8.** Схематична діаграма для опису ефектів  $\gamma$ -індукованого старіння в ХСН системи As-Se.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Проведено комплексне та систематичне дослідження  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння склуватих селенідів миш'яку  $As_xSe_{1-x}$  в широкому діапазоні складів, а також запропоновано феноменологічну модель для пояснення закономірностей спостережуваних ефектів.

До найважливіших наукових результатів дисертаційної роботи належать наступні.

1. Показано, що ефекти фізичного старіння в ХСН проявляються у збільшенні температури розм'якшення  $T_g$  та площі  $A$  ендотермічного піку в області переходу скло-переохолоджена рідина. Продемонстровано відмінність між концентраційними діапазонами короткотермінового та довготермінового природного фізичного старіння. Показано, що суттєвий ефект короткотермінового старіння спостерігається в усіх зразках ХСН з  $x < 0.3$ , у випадку довготермінового фізичного старіння цей діапазон збільшується до  $x < 0.4$ . Встановлено, що вікно реверсивності властивостей в ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  існує лише для випадку короткотермінового фізичного старіння, що зумовлене процесами структурної релаксації ланцюгових Se-збагачених комплексів  $Se_n$  для  $n \geq 3$ . При довготерміновому фізичному старінні, яке проявляється у всіх Se-збагачених складах ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  з  $x < 0.4$ , що характеризуються недокоординованою сітковою структурою із середнім числом обмежень ступеней вільності Лагранжа на



один атом формульної одиниці менше 3, вікно реверсивності існує лише в одній точці поблизу  $x=0.4$ . Показано, що старіння супроводжується зникненням притаманного ХСН надлишку об'єму в порівнянні із станом переохолодженої рідини при переході в більш термодинамічно вигідний стан.

2. Встановлено, що вплив  $\gamma$ -опромінення на свіжоприготовані та короткотерміново-зістарені ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  призводить до посилення ефекту природного фізичного старіння в Se-збагачених зразках ( $x<0.3$ ). Припускається, що внаслідок дії  $\gamma$ -опромінення в ХСН As-Se відбувається переорієнтація атомів та більш розширених структурних фрагментів склуватої матриці без жодних змін локальної атомної координації та типу ковалентних хімічних зв'язків. В результаті такого  $\gamma$ -індукованого впорядкування атомної структури Se-збагачених ХСН зростає їх температура розм'якшення  $T_g$  та швидкість релаксації до термодинамічної рівноваги.

3. Встановлено, що при  $\gamma$ -опроміненні 20-річно зістарених зразків ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$   $\gamma$ -індуковане фізичне старіння не спостерігається. Проте при додатковій 2-місячній ізотермічній витримці при нормальних умовах в Se-збагачених опромінених зразках ХСН ( $x<0.3$ ) активується додаткове післярадіаційне природне фізичне старіння.

4. Показано, що в  $\gamma$ -опроміненому 20-річно зістареному ХСН евтектичного складу  $As_{0.2}Se_{0.8}$  з'являється подвійний пік при додатковій 2-місячній релаксації – невеликий додатковий пічок знаходиться на низькотемпературній стороні основного ендотермічного ДСК-піку. Цей результат може трактуватися як роздвоєння переходу скло-переохолоджена рідина, де температура початку першого ендотермічного процесу є приблизно на 6 °С нижчою, ніж температура початку другого процесу.

5. Показано, що незначні ефекти природного та  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння, що спостерігалися в As-збагачених складах ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  при  $x>0.5$ , залежать від наявності перекоординованих фрагментів різного типу в склуватій матриці і можуть бути поясненими через процеси масопереносу при розділенні фаз.

6. Описано мікроструктурні особливості прояву фізичного старіння в склуватих селенідах миш'яку. Показано, що композиційні особливості короткотермінового та  $\gamma$ -індукованого старіння повністю визначаються ланцюговою моделлю, а довготермінового старіння – числом обмежень ступеней вільності Лагранжа на один атом формульної одиниці скла.

7. Побудовано конфігураційно-координатну діаграму для опису природних та  $\gamma$ -індукованих ефектів старіння в ХСН. Створена феноменологічна модель відповідає принципам загальності, селективності і кількості. Чотириямний потенціал основного структурного стану ХСН та система термоіндукованих переходів між його мінімумами дає можливість адекватно пояснити процеси короткотермінового та довготермінового природного фізичного старіння в системи  $As_xSe_{1-x}$ .

8. В рамках створеної конфігураційно-координатної діаграми обґрунтовано можливості для  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння за рахунок існування збудженого стану. Ефекти викликаного впливом  $\gamma$ -опромінення старіння відповідають вертикальним радіаційно-індукованими переходам з основного структурний стану в збуджений та подальшій їх релаксації в більш термодинамічно рівноважний підстан основного стану.

9. Обґрунтовано можливість цілеспрямованої модифікації ХСН бінарної системи As-Se шляхом їх попередньої радіаційної обробки з метою отримання стабільних стекел для приладних застосувань в ІЧ техніці.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Головчак Р. Радіаційно-індуковане старіння халькогенідних стекел  $As_{10}Se_{90}$  / Р. Головчак, О. Шпотюк, М. Шпотюк, Ч. Гурецькі, А. Коздрась, С. Шимура // Вісник Львів. Ун-ту. – Вип. 38, № 2. – 2005. – С. 429-440.

2. Головчак Р. Ефекти старіння в халькогенідних стеклах  $As_{10}Se_{90}$ , викликані  $\gamma$ -опроміненням / Р. Головчак, О. Шпотюк, М. Шпотюк, Ч. Гурецькі, А. Коздрась // Український фізичний журнал. – Т. 50, № 7. – 2005. – С. 691-695.

3. Shpotyuk M. Effect of  $\gamma$ -ray acceleration of physical ageing in vitreous  $As_{10}Se_{90}$  / M. Shpotyuk // Prace Naukowe AJD. – V. 10. – 2005. – P. 51-54.

4. Golovchak R. Structural relaxation in vitreous arsenic selenide induced by  $\gamma$ -irradiation / R. Golovchak, O. Shpotyuk, A. Kozdras, S. Szymura, M. Shpotyuk // Phys. Chem. Glasses. – V. 46, № 6. – 2005. – P. 579-582.

5. Головчак Р.Я. Довготермінове фізичне старіння в склоподібних селенідах миш'яку / Р.Я. Головчак, А. Коздрась, М.В. Шпотюк, О.Й. Шпотюк // Журнал фізичних досліджень. – Т. 10, № 1. – 2006. – С. 35-38.

6. Ваків М.М. Перетворення структури склоподібного селеніду миш'яку при фізичному старінні / М.М. Ваків, М.В. Шпотюк, Р.Я. Головчак // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”, Серія Електроніка. – № 558. – 2006. – С. 3-6.

7. Shpotyuk M. Influence of  $\gamma$ -irradiation on physical ageing in As-Se glasses / M. Shpotyuk, M. Vakiv // Вісник Львів. Ун-ту, Серія фізична. – Вип. 40. – 2007. – С. 318-321.

8. Shpotyuk M. Native metastability in chalcogenide glasses described within configuration-coordinate model / M. Shpotyuk, M. Vakiv // Journal of Physics: Conference Series. – Vol. 79. – 2007. – P. 012034-1-012034-3.

9. Shpotyuk M.V. Radiation-induced stabilization of As-Se system of chalcogenide glasses / M.V. Shpotyuk // Selected Proceedings of XIV-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, Liga-Press. – 2008. – P. 218-221.

10. Saiter A. Cooperative rearranging region size and free volume in As–Se glasses / A. Saiter, J.-M. Saiter, R. Golovchak, M. Shpotyuk, O. Shpotyuk // Journal of Physics: Condensed Matter. – Vol. 21. – 2009. – P. 075105-1-075105-7.

11. Шпотюк М.В. Радиационно-индуцированная стабилизация структуры халькогеносодержащих оптоэлектронных сред / М.В. Шпотюк, Р.Я. Головчак, В.А. Балицкая, Х. Альтенбург // Труды шестой международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии». Одесса, Украина, 23-27 мая 2005. – С. 325.

12. Shpotyuk M. Effect of  $\gamma$ -ray acceleration of physical ageing in vitreous  $As_{10}Se_{90}$  / M. Shpotyuk // Book of Abstracts of XI th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Zloty Potok, Poland, 29 May – 1 June 2005. – P. 57.

13. Golovchak R. Exemplification of radiation-induced physical ageing in fragile-type chalcogenide glasses / R. Golovchak, Cz. Gorecki, A. Kozdras, M. Shpotyuk, O.I. Shpotyuk, S. Szymura // Abstracts of the Second International Workshop on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. Sinaia, Romania, 20-24 June 2005. – P. 15-16.

14. Shpotyuk M.V. Influence of  $\gamma$ -irradiation on physical ageing in As-Se glasses / M.V. Shpotyuk, M.M. Vakiv // Book of Abstracts of XII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Lviv, Ukraine, 28-31 May 2006. – P. 87.

15. Shpotyuk M. Acceleration effects in physical ageing of radiation-modified vitreous arsenic chalcogenides / M. Shpotyuk, M. Vakiv, R. Golovchak // Book of Abstracts of 7-th International Conference Solid State Chemistry. Pardubice, Czech Republic, 24-29 September 2006. – P. 180.

16. Shpotyuk O.I. Ageing ability of chalcogenide glasses affected post-technologically by high-energy irradiation / O.I. Shpotyuk, R.Ya. Golovchak, M.V. Shpotyuk // Abstracts of XXIst International Congress on Glass. Strasbourg, France, 1-6 July 2007. – P. 160.

17. Шпотюк М.В. Феноменологічний опис радіаційно-оптичних ефектів у ХСН / М.В. Шпотюк, В.Т. Бойко, М.М. Ваків, А.О. Дружинін // Тези доповідей Ювілейної десятої відкритої науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету „Львівська політехніка”. Львів, Україна, 3-5 квітня 2007. – С. 38.

18. Shpotyuk M. Native metastability in chalcogenide glasses describing within configuration-coordinate model / M. Shpotyuk, M. Vakiv // Book of Abstracts of XIII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Ustron Slanski, Poland, 10-13 June 2007. – P. 33.

19. Shpotyuk M.V. Universal configuration-coordinate model for externally-induced structural transformations in chalcogenide vitreous semiconductors / M.V. Shpotyuk, V.T. Boyko, M.M. Vakiv, A.O. Druzhynin,

O.I. Shpotyuk // Abstract Book of Third International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. Brasov, Romania, 2-6 July 2007. – P. 46.

20. Shpotyuk M. Influence of thermal prehistory on  $\gamma$ -induced ageing effect of As-Se glasses / M. Shpotyuk, R. Golovchak, A. Kozdras, O. Shpotyuk // Collected Abstracts of XIV-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Lviv, Ukraine, 1-4 June 2008. – P. 66.

21. Шпотюк М.В. Структурна модель фізичного старіння халькогенідних склуватих напівпровідників системи As-Se / М.В. Шпотюк, М.М. Ваків // Тези доповідей Дванадцятій відкритої науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету „Львівська політехніка” з проблем електроніки. Львів, Україна, 7-9 квітня 2009. – С. 63.

22. Шпотюк М.В. Структурная стабилизация оптических волноводов на основе бинарных стекол системы As–Se / М.В. Шпотюк, М.М. Вакив // Труды десятой международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии». Одесса, Украина, 18-22 мая 2009. – Т. 2. – С. 95.

## АНОТАЦІЯ

**Шпотюк М.В. Радіаційно-індуковане фізичне старіння склуватих селенідів миш'яку.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Національний університет „Львівська політехніка”, Львів, 2010.

Дисертація присвячена дослідженню  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння склуватих селенідів миш'яку в широкому діапазоні складів з метою стабілізації та направленої модифікації їх фізичних властивостей для приладних застосувань в ІЧ техніці.

Показано, що в залежності від часу попередньої ізотермічної витримки досліджуваних зразків ХСН системи  $As_xSe_{1-x}$  вплив  $\gamma$ -опромінення проявляється як ефект  $\gamma$ -індукованого фізичного старіння безпосередньо в полі радіації та післярадіаційного природного фізичного старіння. Встановлено композиційні межі прояву цих ефектів та описано їх феноменологічно в рамках конфігураційно-координатної діаграми. Обґрунтовано можливість цілеспрямованої модифікації та стабілізації експлуатаційних параметрів ХСН бінарної системи As-Se під дією радіаційного опромінення.

**Ключові слова:** халькогенідні склуваті напівпровідники, селеніди миш'яку, фізичне старіння,  $\gamma$ -індуковане старіння, диференціальна скануюча калориметрія.

## АННОТАЦИЯ

**Шпотюк М.В. Радиационно-индуцированное физическое старение стеклообразных селенидов мышьяка. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Национальный университет „Львовская политехника”, Львов, 2010.

Диссертация посвящена исследованию  $\gamma$ -индуцированного физического старения стеклообразных селенидов мышьяка в широком диапазоне составов с целью стабилизации и направленной модификации их физических свойств для приборных применений в ИК технике.

Определены композиционные границы эффектов природного физического старения в ХСП системы  $As_xSe_{1-x}$ . Показано, что данные эффекты проявляются как кратковременное (для стекол с  $x < 0.3$ , предварительно состаренных на протяжении нескольких месяцев) и долговременное (для стекол с  $x < 0.4$ , предварительно состаренных на протяжении десятка лет) физическое старение. Установлено, что окно реверсивности свойств в ХСП системы  $As_xSe_{1-x}$  существует только в случае кратковременного старения, которое обусловлено процессами структурной релаксации цепеобразных Se-обогащенных комплексов  $Se_n$  для  $n \geq 3$ . Долговременное физическое старение проявляется во всех Se-обогащенных составах ХСП системы  $As_xSe_{1-x}$  с  $x < 0.4$ , которые характеризуются недокоординированной сеточной структурой со средним числом ограничений степеней свободы на один атом формульной единицы меньше 3.

Показано, что в зависимости от времени предварительной изотермической выдержки исследуемых образцов ХСП системы  $As_xSe_{1-x}$  влияние  $\gamma$ -облучения на процессы физического старения в них проявляется как эффекты  $\gamma$ -индуцированного физического старения непосредственно в поле радиации и послерадиационного природного физического старения в нормальных условиях.

Установлено, что эффекты  $\gamma$ -индуцированного физического старения в Se-обогащенных ХСП системы  $As_xSe_{1-x}$  ( $x < 0.3$ ), аналогично как и кратковременного природного физического старения, обусловлены уплотнением атомной структуры, что проявляется в повышении температуры размягчения и увеличении площади эндотермического пика в области перехода стекло-переохлажденная жидкость. Эти эффекты характерны только для свежеприготовленных и кратковременно-состаренных образцов.

Показано, что  $\gamma$ -облучение долговременно-состаренных ХСП системы  $As_xSe_{1-x}$  активирует в них только дополнительное послерадиационное природное физическое старение. При дополнительном послерадиационном природном физическом старении в ХСП эвтектического состава  $As_{0.2}Se_{0.8}$  появляется двойной пик релаксации, обусловленный возможным  $\gamma$ -

индуцированным фазовым разделением стеклообразующих структурных фрагментов матрицы.

Феноменологически описано процессы природного и  $\gamma$ -индуцированного физического старения в рамках конфигурационно-координатной диаграммы, которая включает систему многоямных потенциалов основного структурного состояния ХСП и температурно-индуцированных переходов между ними с возможностью активации вертикальных радиационно-индуцированных возмущений с последующей их релаксацией в более термодинамически равновесное состояние.

Продемонстрировано возможность целенаправленной модификации и стабилизации эксплуатационных параметров ХСП бинарной системы As-Se под воздействием радиационного облучения с целью получения стабильных стекол для приборных применений в ИК технике.

**Ключевые слова:** халькогенидные стеклообразные полупроводники, селениды мышьяка, физическое старение,  $\gamma$ -индуцированное старение, дифференциальная сканирующая калориметрия.

## SUMMARY

**Shpotyuk M.V. Radiation-induced physical ageing of vitreous arsenic selenides.** – Manuscript.

Thesis submitted for the scientific degree of Candidate of Technical Science on the specialty 01.04.07 – solid state physics. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2010.

Thesis is devoted to the investigation of  $\gamma$ -induced physical ageing of vitreous arsenic selenides in the wide glass-forming region with the aim to stabilize and purposefully modify their physical properties for IR device applications.

It is shown that  $\gamma$ -radiation influence on the physical ageing of  $As_xSe_{1-x}$  ChVS consists of the  $\gamma$ -induced physical ageing effect within  $\gamma$ -radiation field and post-irradiation natural physical ageing effect, which depends on the previous isothermal exposure duration. Compositional ranges of these effects are determined. Physical ageing processes are phenomenologically described in the frameworks of configurationally-coordinate diagram. Possibilities for stabilization and purposeful modification of the exploitation parameters by irradiation are shown for binary As-Se ChVS.

**Key words:** chalcogenide vitreous semiconductors, arsenic selenides, physical ageing,  $\gamma$ -induced ageing, differential scanning calorimetry.