

## ПІСЛЯРАДІАЦІЙНІ ДЕГРАДАЦІЙНО-РЕЛАКСАЦІЙНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ: ФЕНОМЕНОЛОГІЯ КІНЕТИКИ ТА МОЖЛИВІ МІКРОСТРУКТУРНІ МЕХАНІЗМИ

М. М. Ваків

Науково-виробниче підприємство "Карат",  
вул. Стрийська, 202, Львів, Україна, UA-79031  
(Отримано 23 квітня 2008 р.)

Обговорено результати дослідження процесів часової деградації радіаційно-індукованих змін оптичних властивостей халькогенідних склоподібних напівпровідників нестехіометричних систем  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$  і  $(Sb_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$  при широкій варіації середнього координаційного числа  $Z$ . Установлено, що адекватну математичну модель для опису цих процесів можна розвинути на основі бімолекулярної релаксаційної функції, властивої для анігіляції структурних дефектів у формі протилежно заряджених аномально координованих атомів. Проведені розрахунки підтверджують висновок про екстремальність властивостей цих стеклов при  $Z = 2.67$ .

**Ключові слова:** релаксаційна функція, деградація, халькогенідні склоподібні напівпровідники.

PACS number(s): 61.43.Bn, 81.20.Wt, 61.43.Dq

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) ще від першого спостереження їх напівпровідникових властивостей (Н. О. Горюнова та Б. Т. Коломієць у середині 50-их років минулого століття) все ще перебувають у центрі уваги спеціалістів із невпорядкованого твердого стану речовини, головню, завдяки комплексу властивих їм унікальних фото- та радіаційно-індукованих ефектів [1]. Ці ефекти набули широкого застосування в новітній оптоелектроніці, фотоніці, телекомунікації, приладах оптичної пам'яті та промисловій сенсоріці. Типовими прикладами їх застосування є електричні перемикачі (овоніки), високопрозорі ГЧ оптичні елементи (оптоволоконні пристрої зв'язку, вікна, призми тощо) [2].

Поряд із цим усе частіше доводиться констатувати, що при використанні ХСН спостерігаємо й негативні ефекти, які пов'язані, насамперед, з їхньою часовою нестабільністю. Метастабільність склоподібного стану речовини, тобто збереження певних ознак переохолодженої рідини в структурно-замороженій формі, є очевидною причиною релаксації ХСН до більш рівноважного стану навіть під час їх зберігання та експлуатації в нормальних умовах. Як наслідок, для ХСН характерні термічно активовані явища старіння, тобто поступове наближення їхньої ентальпії до екстрапольованих рівноважних станів переохолодженої рідини в процесі довготривалої ізотермічної витримки при підвищених температурах.

Донедавна вважалося, що ХСН, як і багато інших представників аморфних напівпровідників, отриманих із розплаву, виявляються нечутливими до зовнішніх чинників унаслідок наявної континуальної, позиційної та топологічної невпорядкованості [3, 4]. Проте насправді ці матеріали демонструють унікальну чутливість до дії зовнішніх факторів, зокрема таких, як опромінення високоенергетичними  $\gamma$ -квантами, що

проявляється у змінах їхніх фізичних властивостей, насамперед оптичних [5–8]. Щобільше, як показано в [9, 10], спостережувані радіаційно-індуковані оптичні ефекти нестабільні в часі, проявляючи два складники — статичний, що залишається сталим після опромінення, та динамічний, який поступово загасає протягом декількох місяців після опромінення.

Ефекти часової нестабільності радіаційно-індукованих змін докладно вивчено в найпростіших модельних ХСН, таких, як  $As_2S_3$  [9, 10]. Установлено, що в цьому склі спостерігається довгохвильовий зсув краю власного оптичного поглинання, який з часом поступово релаксує, приводячи до часткового відновлення оптичних властивостей [11, 12]. Ці зміни викликані процесами координаційного топологічного дефектоутворення (коли в результаті дії зовнішнього чинника змінюється нормальна локальна координація пари сусідніх атомів, зокрема один із них стає надкоординованим, а інший — недокоординованим [11, 12]).

Однак систематичні дослідження радіаційно-оптичних властивостей у складніших у структурному плані ХСН, що утворюють розгалужений каркас у тримірному просторі, допускаючи так званий 2D–3D топологічний фазовий перехід, проведено недостатньо. Як відомо, цей перехід проявляється при середньому координаційному числі (кількості ковалентних хімічних зв'язків на атом формульної структурної одиниці)  $Z = 2.67$ , де, за аналогією з раніше вивченими фотостимульованими змінами [13, 14], слід очікувати аномалії радіаційно-індукованих ефектів. До сьогодні тривають гострі дискусії про фізичну природу цього переходу, допускаючи його як топологічне [15], так і структурно-хімічне походження [16, 17].

Ця робота має на меті з'ясувати, якою мірою фізичні особливості деградації радіаційно-оптичних властивостей ХСН допускають феноменологічний опис

поблизу цієї “магічної” точки  $Z = 2.67$  та як мікро-структурні механізми цих перетворень корелюють із переважаючим характером їхньої пострадіаційної кінетики.

Об’єктом нашої уваги були ХСН потрійних систем As-Ge-S по розрізу  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$  та Sb-Ge-S по розрізу  $(Sb_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$  при широкій варіації середнього координаційного числа  $Z$  від 2.4 до 2.8, що включає точку 2D-3D фазового переходу при  $Z = 2.67$ . Для досліджень використовували поліровані пластини 4 типових складів указаних систем ХСН ( $x = 0.1, Z = 2.76; x = 0.2, Z = 2.72; x = 0.4, Z = 2.64$  і  $x = 0.8, Z = 2.48$ ).

Синтез зразків ХСН проводили методом охолодження розплаву на повітрі після його добової витримки при температурі 1170...1200 К у вібраційній печі. Отримані таким способом зливки додатково відпалювали при температурі на 20...30 К нижчій від температури склування для зняття внутрішніх напружень, що неминуче виникали в процесі синтезу. Після цього їх розрізали на плоскопаралельні пластини товщиною 2 мм, шліфували й полірували до високого класу чистоти. Докладніше технологічні особливості отримання зразків ХСН описано в [9, 18].

Підготовлені зразки опромінювали при нормальних умовах  $\gamma$ -квантами радіонукліда  $^{60}Co$  (середня енергія потоку — 1.25 MeV) при поглинутій дозі понад 1 МГр. Указані умови радіаційної обробки забезпечували досить високий рівень спостережуваних змін оптичних властивостей ХСН при мінімальному впливі неконтрольованого термічного відпалу зразків у камері джерела [19, 20].

Спектральні характеристики оптичного пропускання ХСН  $\tau$  в області довжин хвиль від 200 до 900 нм вимірювали до і після  $\gamma$ -опромінення (у визначені моменти часу від 2 до 90 діб) на двопробеному спектрофотометрі “Specord M-40”. Максимальна похибка вимірювань не перевищувала 0.5%, а точність градування шкали довжин хвиль — 1 нм у всьому діапазоні області краю фундаментального оптичного поглинання досліджуваних зразків. Для виключення похибки експерименту, пов’язаної зі встановленням зразка в робочій камері спектрофотометра, на його поверхні алмазним різцем нанесли спеціальні мітки, що давало змогу багаторазово відкоректувати положення зразка щодо падаючого потоку зондуємого світлового випромінювання. Коефіцієнт оптичного поглинання  $\alpha$  розраховували зі співвідношення [21]:

$$\tau = \frac{(1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha d}}{1 - R^2 \cdot e^{-2\alpha d}}, \quad (1)$$

де  $d$  — товщина досліджуваного зразка,  $R$  — коефіцієнт відбивання.

При вказаній точності вимірювання оптичного пропускання  $\tau$  максимальна відносна похибка визначення коефіцієнта поглинання  $\alpha$  в спектральному діапазоні краю фундаментального поглинання ХСН, де спостерігаються максимальні радіаційно-індуковані зміни, не перевищувала 1%.

Як контрольований параметр для опису спостережуваних змін радіаційно-індукованого поглинання використовували величину відносного приросту коефіцієнта  $\alpha$ , тобто  $\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0}$ , де  $\Delta\alpha$  — різниця між значеннями коефіцієнта оптичного поглинання до і після опромінення, а  $\alpha_0$  — коефіцієнт оптичного поглинання неопроміненого зразка. Аналітичний опис деградаційних перетворень проводили для максимального значення цієї спектральної залежності в області фундаментального оптичного поглинання зразків ХСН, тобто  $\chi = \left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0}\right)_{\max}$ .

Як відомо, під дією  $\gamma$ -опромінення край власного оптичного поглинання ХСН зсувається в низькоенергетичну (довгохвильову) область, причому спектральну характеристику цього ефекту  $\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} = f(h\nu)$  можна зобразити у вигляді характерної дзвоноподібної кривої з різко окресленим максимумом  $\chi = \left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0}\right)_{\max}$ , досить стрімкою високоенергетичною та більш витягнутою низькоенергетичною ділянками [9, 10, 13, 14]. Цей ефект нестабільний у часі, проявляючи характерне загасання, тобто динамічний складник. Кінетичні залежності всіх досліджуваних зразків відзначаються досить інтенсивним зменшенням величини  $\chi$  у перші 1–15 діб після  $\gamma$ -опромінення з подальшою відносно більш довготривалою ділянкою спаду в наступні 20–40 діб. У цілому, часова деградація радіаційно-індукованого поглинання повністю стабілізується за 2.5–3 місяці.

Проаналізуємо, насамперед, усі можливі математичні варіанти цього процесу залежно від специфіки прояву радіаційного дефектоутворення в ХСН.

Оскільки на мікроструктурному рівні відомі радіаційно-індуковані оптичні явища в цих матеріалах спричинені виникненням специфічних дефектів із порушеною атомною координацією (так званих пар координаційних дефектів у формі протилежно заряджених діаманітних центрів  $D^+D^-$  [22]), то доцільно саме їх концентрацію  $n$  зіставити з кількісним значенням контрольованого релаксаційного параметра  $\chi$ . Анігіляція цих дефектів в  $\gamma$ -опромінених зразках ХСН відповідатиме динамічному складникові радіаційно-індукованого потемніння. Зрозуміло, що при такому підході відповідні кількісні зміни обох параметрів  $n$  і  $\chi$  аналітично описуватимуться однією й тією ж математичною релаксаційною функцією (РФ).

Як було показано раніше, існує принаймні 5 фізично реальних РФ — розв’язків відповідних деградаційних рівнянь, якими можна описати спостережувану кінетику нестабільності радіаційно-індукованих оптичних ефектів [23–26]. Розв’язком деградаційного рівняння

$$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^\alpha t^\beta \quad (2)$$

є узагальнена РФ (1)

$$\chi = \frac{\chi_0}{\left(1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^k\right)^r}, \quad (3)$$

де  $r = \frac{1}{\alpha-1}$ ,  $k = 1 + \beta$ ,  $\tau = \left(\frac{c}{\lambda} \cdot \frac{1+\beta}{\alpha-1}\right)^{\frac{1}{1+\beta}}$ ,  $\chi_0 = c^{\frac{1}{1-\alpha}}$ ,  $c$  — константа,  $\alpha \neq 1$ ,  $\beta \neq -1$ ,  $\lambda \neq 0$ . (9)

Розв'язком деградаційного рівняння

$$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^\alpha \quad (4)$$

є частково узагальнена РФ (2)

$$\chi = \frac{\chi_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^k}, \quad (5)$$

де  $\chi_0 = c^{\frac{1}{\alpha-1}}$ ,  $\tau = \frac{c}{\lambda(\alpha-1)}$ ,  $k = \frac{1}{\alpha-1}$ ,  $c$  — константа,  $\alpha \neq 1$ ,  $\lambda \neq 0$ .

Розв'язком деградаційного рівняння

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

є мономолекулярна РФ (3)

$$\chi = \chi_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (7)$$

де  $\chi_0 = e^c$ ,  $\tau = \frac{1}{\lambda}$ ,  $c$  — константа,  $\lambda \neq 0$ .

Розв'язком деградаційного рівняння

$$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi^2 \quad (8)$$

є бімолекулярна РФ (4)

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + \frac{t}{\tau}}, \quad (9)$$

де  $\chi_0 = e^c$ ,  $\tau = \frac{1}{\lambda}$ ,  $c$  — константа,  $\lambda \neq 0$ .

Розв'язком деградаційного рівняння

$$\frac{d\chi}{dt} = -\lambda\chi t^\beta \quad (10)$$

є неекспоненціальна РФ (5)

$$\chi = \chi_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^k\right), \quad (11)$$

де  $\tau = \left(\frac{1+\beta}{\lambda}\right)^{\frac{1}{1+\beta}}$ ,  $k = 1 + \beta$ ,  $\chi_0 = e^c$ ,  $c$  — константа,  $\beta \neq -1$ ,  $\lambda \neq 0$ .

Інші випадки деградаційних процесів слід уважати чисто гіпотетичними, оскільки відповідні їм РФ не є фізично реальними.

Щоб установити адекватну математичну модель деградації радіаційно-індукованого поглинання в ХСН систем  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$  та  $(Sb_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$ , розраховували кількісні значення підгінних параметрів  $\chi_0$ ,  $r$ ,  $k$ ,  $\tau$  відповідних РФ, використовуючи пакет комп'ютерних програм, виходили з умов мінімізації середнього квадратичного відхилення  $err$  спостережуваних експериментальних значень параметра  $\chi$  від відповідних РФ. У таблиці 2 наведено відповідні дані для системи  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$ .

x	Z	РФ(1)					РФ(2)				РФ(3)		
		$\chi_0$	$\tau$	$k$	$r$	$err$	$\chi_0$	$\tau$	$k$	$err$	$\chi_0$	$\tau$	$err$
0.1	2.76	1.79	0.018	1.27	0.21	$1.3 \cdot 10^{-3}$	1.38	0.05	0.26	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.50	33.2	$6.5 \cdot 10^{-3}$
0.2	2.72	1.46	0.021	1.32	0.15	$2.0 \cdot 10^{-3}$	1.66	0.01	0.20	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.57	49.6	$9.9 \cdot 10^{-3}$
0.4	2.64	0.45	4.57	1.07	0.21	$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.46	4.27	0.22	$0.3 \cdot 10^{-3}$	0.42	67.9	$0.9 \cdot 10^{-3}$
0.8	2.48	0.30	5.40	1.21	0.36	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.30	12.26	0.66	$0.1 \cdot 10^{-3}$	0.28	35.0	$0.3 \cdot 10^{-3}$

Таблиця 1. Розраховані значення параметрів РФ(1)–РФ(3) часової деградації радіаційно-індукованого потемніння в ХСН системи  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$ .

x	Z	РФ(4)			РФ(5)			
		$\chi_0$	$\tau$	$err$	$\chi_0$	$\tau$	$k$	$err$
0.1	2.76	0.54	20.0	$4.5 \cdot 10^{-3}$	2.00	0.30	0.16	$2.0 \cdot 10^{-3}$
0.2	2.72	0.59	34.1	$8.3 \cdot 10^{-3}$	2.00	0.40	0.13	$3.0 \cdot 10^{-3}$
0.4	2.64	0.43	54.1	$0.7 \cdot 10^{-3}$	1.10	3.30	0.12	$5.0 \cdot 10^{-4}$
0.8	2.48	0.30	23.4	$0.1 \cdot 10^{-3}$	0.65	4.65	0.22	$4.0 \cdot 10^{-4}$

Таблиця 2. Розраховані значення параметрів РФ(4)–РФ(5) часової деградації радіаційно-індукованого потемніння в ХСН системи  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$ .

Як видно з таблиці 2, часова деградація параметра  $\chi$  (а отже і концентрації радіаційно-наведених дефектних центрів  $n$ ) адекватно описується бімолекулярною РФ (4). Справді, в цьому випадку досягається досить низьке значення  $err = 3.4 \cdot 10^{-3}$  при найменш можливій кількості підгінних параметрів РФ ( $\chi_0$  і  $\tau$ ).

Цей висновок є ще одним незалежним підтвердженням природи радіаційно-індукованого дефектоутворення в ХСН — створені дефекти анігілюють попарно при загальному збереженні електронейтральності зразка шляхом переключення відповідних ковалентних хімічних зв'язків, як це показано експериментально в [8, 10] методом ІЧ фур'є-спектрометрії наведеного оптичного відбивання. Тому доцільно назвати спостережуваний процес деградації радіаційно-індукованого поглинання в досліджуваних ХСН структурно-топологічною післярадіаційною релаксацією.

Використання мономолекулярної РФ (3) для опису спостережуваної кінетики неефективне у зв'язку зі значним збільшенням  $err$  при однаковій кількості параметрів. Подальше зменшення  $err$  досягається лише уведенням додаткових параметрів у відповідну РФ. Так, при трьох параметрах —  $\chi_0$ ,  $\tau$  і  $k$  — середнє значення величини  $err$  зменшується. Ще менше  $err$ , як і слід було очікувати, досягається при використанні РФ, що має чотири підгінних параметри:  $\chi_0$ ,  $\tau$ ,  $k$  й  $r$ .

Наступний важливий висновок проведених розрахунків стосується концентраційних залежностей підгінних параметрів РФ (таблиця 2). Установлено, що зі зростанням просторової розмірності склоподібної матриці, тобто при переході від 2D- до 3D-складів ХСН при зростанні  $Z$  і спаданні  $x$ , всі вони знаходяться в ряду аномалій у точці фазового переходу при  $Z = 2.67$ . Це може бути чітко окреслений максимум чи мінімум, а також різкий стрибок кількісного значення параметра при загальній тенденції до його наростання або спадання. Так, наприклад, у цій точці параметр  $\tau$  мономолекулярної РФ (3) досягає чітко

окресленого максимуму, а показник степеня  $k$  нееспопненціальної РФ (5) — мінімуму, параметр  $\chi_0$  узагальнюючої РФ (1) проявляє тенденцію до різкого наростання, а параметр  $\tau$  цієї ж функції — до різкого спадання. Отже, в точці фазового переходу  $Z = 2.67$  спостерігаємо аномалію всіх параметрів РФ часової деградації радіаційно-індукованого поглинання в досліджуваних ХСН подібно до того, як це характерно для цілої низки інших фізико-хімічних властивостей [13–17].

Відзначимо характерні особливості і для ХСН системи  $(Sb_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$ . При цьому слід зауважити, що зазначають відповідних змін лише числові параметри сталої часу  $\tau$ . Вони, як правило, збільшуються у повній відповідності до зростання загальної тривалості післярадіаційної деградації, хоча сама величина радіаційно-індукованого оптичного потемніння спадає.

На наш погляд, така поведінка зумовлена особливостями структурної матриці даних ХСН. При  $Z = 2.67$  досягається мінімальна компактність їх склоподібного каркасу  $\delta$ , а атомний об'єм  $V_0^A$ , навпаки, набуває максимального значення (таблиця 3). Ці особливості цілком корелюють із відомими аномаліями композиційних залежностей концентрації ковалентних хімічних зв'язків, властивих для цієї системи ХСН згідно з моделлю впорядкованої хімічної сітки [22]. Цей фактор є визначальним також і у формуванні їхніх індукованих властивостей, у т. ч. радіаційно-стимульованого потемніння та його часової деградації.

Той факт, що показник степеня  $k$  в РФ (5) досягає мінімуму в точці фазового переходу при  $Z = 2.67$  свідчить про розширення часового інтервалу спостережуваного релаксаційного процесу для ХСН із цим середнім координаційним числом. Справді, в цих стеклах спостерігали мінімальну компактність (тобто щільність) атомної структурної упаковки, що, як наслідок, приводить до сповільнення релаксаційного післярадіаційного процесу в цілому.

Параметри структурно-хімічної характеристики ХСН				Параметри бімолекулярної РФ	
x	Z	$\delta, \%$	$V_0^A, \text{Å}^3$	$\eta$ , в.о.	$\tau$ , доби
0.1	2.76	-7.4	1.97	0.54	20.0
0.2	2.72	-8.8	2.35	0.59	34.1
0.4	2.64	-9.2	2.46	0.43	54.1
0.8	2.48	-6.8	1.76	0.30	23.1

Таблиця 3. Значення параметрів структурно-хімічної характеристики та параметрів РФ (4)  $\chi_0$  і  $\tau$  для ХСН тернарної системи  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$ .

- [1] З. У. Борисова, *Халькогенідні напівпровідникові скляні матеріали* (Изд-во Ленингр. ун-та., Ленинград, 1983).
- [2] X. Zhang, H. Ma, J. Lucas, J. Optoelectron. Adv. Mater. **5**, 1327 (2003).
- [3] S. R. Ovshinsky, E. J. Evans, D. L. Nelson, IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-15**, 311 (1968).
- [4] В. П. Захаров, В. С. Герасименко, *Структурні особливості напівпровідників в аморфній формі* (Наукова думка, Київ, 1976).
- [5] С. В. Стародубцев, И. А. Доморяд, Л. П. Хизниченко, Докл. Акад. наук СССР **139**, 594 (1961).
- [6] С. В. Стародубцев, С. А. Азизов, И. А. Доморяд, Е. В. Пешиков, Л. П. Хизниченко, в сб. *Действие ядерных излучений на материалы* (АН СССР, Москва, 1962) 347 с.
- [7] И. А. Доморяд, Д. Кайпазаров, Л. П. Хизниченко, Изв. АН УзССР; сер. физ.-мат. наук **5**, 87 (1963).
- [8] О. І. Шпотюк, Rad. Phys. Chem. **46**, 1279 (1995).
- [9] О. І. Шпотюк, Е. Р. А. Скордева, Р. Я. Головчак, В. Д. Памукчиева, А. П. Ковальський, Журн. прикл. спектроскоп. **66**, 657 (1999).
- [10] О. І. Шпотюк, А. Р. Ковальський, Е. Скордева, Е. Ватева, D. Arsova, R. Ya. Golovchak, M. M. Vakiv, Physica B **271**, 242 (1999).
- [11] О. І. Шпотюк, Phys. Status Solidi A **145**, 69 (1994).
- [12] О. І. Шпотюк, Rad. Eff. Defects Solids **132**, 393 (1994).
- [13] E. Skordeva, D. Arsova, J. Non-Cryst. Sol. **192–193**, 665 (1995).
- [14] E. Savova, E. Skordeva, E. Vateva, J. Phys. Chem. Sol. **55**, 575 (1994).
- [15] K. Tanaka, Phys. Rev. B **39**, 1270 (1989).
- [16] L. Tichy, H. Ticha, Mat. Lett. **21**, 313 (1994).
- [17] L. Tichy, H. Ticha, Phil. Mag. B **79**, 373 (1999).
- [18] T. Velinov, M. Gateshki, D. Arsova, E. Vateva, Phys. Rev. B **55**, 55 (1997).
- [19] О. І. Шпотюк, А. Р. Ковальський, М. М. Ваків, О. Я. Мрооз, Phys. Status Solidi A **144**, 277 (1994).
- [20] О. І. Шпотюк, А. О. Матковський, J. Non-Cryst. Sol. **176**, 45 (1994).
- [21] Ю. І. Уханов *Оптические свойства полупроводников* (Наука, Москва, 1977).
- [22] *Аморфные полупроводники*, под ред. М. Бродски (Мир, Москва, 1982).
- [23] В. О. Балицька, Б. Буткевич, М. М. Ваків, О. Й. Шпотюк, Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка" **393**, 144 (2000).
- [24] V. Balitska, J. Filipecki, O. Shpotyuk, J. Swiatek, M. Vakiv, J. Non-Cryst. Sol. **287**, 216 (2001).
- [25] V. Balitska, O. Shpotyuk, Visnyk Lviv Univ. ser. Phys. **40**, 287 (2007).
- [26] V. Balitska, O. Shpotyuk, H. Altenburg, J. Non-Cryst. Sol. **352**, 704 (2006).

**POST-RADIATION DEGRADATION-RELAXATION TRANSFORMATION  
IN CHALCOGENIDE GLASS SEMICONDUCTORS: PHENOMENOLOGY OF KINETICS  
AND POSSIBLE MICROSTRUCTURES MECHANISMS**

M. M. Vakiv

*Scientific Research Company "Carat",  
202, Stryjska St., Lviv, UA-79031, Ukraine*

The results on the time degradation of radiation-induced changes of optical properties in chalcogenide vitreous semiconductors of  $(As_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$  and  $(Sb_2S_3)_x(Ge_2S_3)_{1-x}$  nonstoichiometric systems at the average coordination number  $Z$  variation were discussed. It was established that an adequate mathematical model for the description of these processes could be developed on the basis of the bimolecular relaxation function corresponding to the annihilation of structural defects in the form of oppositely charged atoms with anomalous coordination. The extremal character of glass properties in the point of  $Z = 2.67$  proves to follow from owing to the performed calculations.