

NANO-OBJĘTOŚCI PUŁAPKUJĄCE POZYTONY W SZKLISTYM As_2Se_3

A. Kozdraś¹, J. Filipecki², M. Hyla², O. Shpotyuk³, A. Kovalskiy³

¹Zakład Fizyki, Politechnika Opolska, ul. Ozimska 75, 45-370 Opole

²Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa

³Instytut Materiałów, Przedsiębiorstwo Naukowo-Produkcyjne „Karat”, ul. Stryjska 202, Lwów, 79031, Ukraina

WSTĘP

Spektroskopia anihilacji pozytonów jest metodą rzadko używaną do badań defektów w topologicznie nieuporządkowanych ciałach stałych, w szczególności do związanych kowalencyjnie beztlenkowych szkielek. Spowodowane jest to ogromnymi trudnościami związanymi z interpretacją otrzymywanych danych doświadczalnych wynikających z braku istnienia korelacji z innymi strukturalnie czułymi parametrami uzyskiwanymi metodami alternatywnymi. Systematyzacja zbioru literaturowych danych eksperymentalnych anihilacji pozytonów w szklach chalcogenidkowych pokazuje obecność rażących różnic w wartościach parametrów dla materiałów o identycznych składach chemicznych, uzyskanych podobnymi technologiami ich przygotowywania oraz wyznaczonych w różnych ośrodkach badawczych. Tę niedobłą sytuację potęguje fakt, że wartości eksperymentalnych niepewności wyznaczenia parametrów anihilacji są wielokrotnie większe od wspomnianych różnic.

Objętościowo stechiometryczny szklisty As_2Se_3 , charakteryzowany przez dwie składowe tworzące czasowe widmo anihilacji pozytonów, jest typowym przedstawicielem powyższej sytuacji.

W końcówce dekad lat 70-tych, O.K. Alekseeva i in. [3-5] (po raz pierwszy) doświadczalnie wyznaczyli parametry anihilacji pozytonów w szklistym As_2Se_3 . Dla próbek przygotowanych dwiema różnymi technologiami otrzymali następujące czasy życia pozytonów: $\tau_1 \approx 0.20$ - 0.22 ns oraz $\tau_2 \approx 0.36$ - 0.37 ns. Natężenie drugiej składowej anihilacyjnej $I_2 = 0.38$ osiągnęło większą wartość dla próbek otrzymanych przez gwałtowne schłodzenie roztopu o temperaturze 600°C w wodzie lodowej. Różnice w wartościach wyznaczonych parametrów badacze tłumaczyli obecnością specyficznych naładowanych defektów punktowych w objętości szkielek chalcogenidkowych [1].

Przeprowadzone w 1994 roku przez K.O. Jensena i in. [6] pomiary dla szklatego As_2Se_3 wykazały, że parametry anihilacji pozytonów mają w stosunku do wcześniej wyznaczonych zupełnie inne wartości. Wyznaczony przez nich czas życia pozytonów dla składowej pierwszej wynosił aż 0.28 ns a natężenie anihilacji drugiej składowej $I_2 = 0.75$ (!). W celu wyjaśnienia tej niewygodnej sytuacji wykonano serię teoretycznych obliczeń czasów życia anihilujących pozytonów w krystalicznym As_2Se_3 , bazując na

matematycznym modelu pułapkowania pozytonów M.J. Puski i in. [7,8]. Efekt wpływu wakansów na szybkość anihilacji uzyskano poprzez usuwanie określonych atomów lub grup atomów z doskonałej struktury krystalicznej i ponownie obliczając funkcje falowe pozytonów dla geometrii tak wytworzonych defektów. Stwierdzono, że zarówno w krystalicznym jak i w szklistym As_2Se_3 za pułapkowanie pozytonów nie są odpowiedzialne naładowane defekty punktowe, lecz wakansopodobne pustki o rozmiarach 25-100 Å³. Obliczone wartości czasów życia pozytonów τ wraz z wartościami objętości wakansów V tworzą liniową zależność, którą opisuje następujące równanie:

$$\tau [\text{ns}] = 0.240 + 0.0013 \cdot V [\text{\AA}^3]. \quad (1)$$

Wobec powyższego, przyczynę różnic w wynikach otrzymanych przez O.K. Alekseeva i współpracowników [3-5] należy tłumaczyć jako skutek nasycenia pułapkowania pozytonów przez rozszerzone defekty objętościowe. Jednak taka interpretacja wymaga założenia, że w chalcogenidkach, mimo istnienia zasadniczych różnic w naturze kryształów i szkielek, wakansopodobne pułapki pozytonów mają identyczne pochodzenie.

Chcąc mieć pełniejszy obraz intrygującej nas sytuacji, wykonaliśmy pomiary anihilacji pozytonów w szklistym As_2Se_3 [9], otrzymując wyniki zbliżone do danych O.K. Alekseeva i in. dla próbek otrzymanych metodą schładzania roztopu w wodzie lodowej [5]. Uzyskany wynik nie umożliwił udzielenia odpowiedzi na pytanie, czy przyczyny braku spójności wartości danych należy szukać w technologii przygotowania próbek czy też uzasadniać ich własnościami strukturalnymi.

Twierdzimy, że możliwe jest rozwiązanie tej kontrowersyjnej sytuacji. Uważamy, że rozwiązania problemu należy szukać nie tylko w rezultatach komputerowych symulacji anihilacji pozytonów w wakansopodobnych centrach pułapkujących w ortorombowym krystalicznym As_2Se_3 [6], lecz dodatkowo wykorzystując wykonane w 1980 roku przez M.A. Popecsu rozkłady objętości pustych luk w możliwych modelach strukturalnych amorficznego As_2Se_3 [10].

Zdecydowaliśmy o powtórzeniu pomiarów czasów życia pozytonów w szklistym As_2Se_3 , wykorzystując do obróbki danych eksperymentalnych najnowszą wersję programu komputerowego LT J. Kansy [11]. Stosując wielokrotnie procedurę dekompozycji eksperymentalnych widm anihilacji, wyselekcjonowaliśmy zbiór wartości parametrów anihilacji, charakteryzujący się najlepszymi współczynnikami dopasowania, które w połączeniu z obliczeniami [6,10] umożliwiłyby opracowanie alternatywnej koncepcji pułapkowania pozytonów w szklistym As_2Se_3 .

WARUNKI DOŚWIADCZALNE

Do badań użyto dwóch identycznych próbek o stechiometrii szklanego As_2Se_3 otrzymanego z pierwiastków o wysokiej czystości syntezowanych metodą bezpośrednią w próżniowych ampułkach kwarcowych. Syntezę przeprowadzono techniką pieca obrotowego (maksymalna temperatura syntezy wynosiła 850°C), schładzając roztop w strudze powietrza do temperatury otoczenia. Otrzymany produkt syntezy wygrzewano przez 5 h w temperaturze 150°C i cięto na płytki o grubości około 2 mm. Następnie płytki polerowano proszkiem korundowym o grubości ziarna $1\ \mu\text{m}$ do uzyskania optycznie gładkiej powierzchni. Przeprowadzone kontrolne pomiary dyfrakcyjne w zakresie fal X wykluczyły obecność w próbkach obszarów likwacyjnych i zarodków krystalizacji.

Pomiary czasów życia pozytonów wykonano spektrometrem ORTEC w którym umieszczone próbki wraz ze źródłem pozytonów ^{22}Na tworzyły układ kanapki. Otrzymane spektra anihilacji pozytonów wielokrotnie rozkładano na składowe za pomocą programu komputerowego LT [11], zachowując do późniejszych analiz wyniki wyróżniające się najlepszym współczynnikiem dopasowania.

Przyjmując, że w szklanym As_2Se_3 pozytony są pułapkowane zgodnie z dwustanowym modelem pułapkowania pozytonów w ciałach stałych [7,8], obliczono parametry tego modelu wykorzystując wartości τ_1 , τ_2 , I_1 i I_2 , otrzymane programem LT. Średni czas życia pozytonów w objętości niezdefektowanej (anihilacje ze stanu swobodnego) - τ_1 , szybkość pułapkowania pozytonów - κ_d oraz średni czas życia pozytonów (środek ciężkości widma czasowego anihilacji) - $\bar{\tau}$, zdefiniowane są następująco [8]:

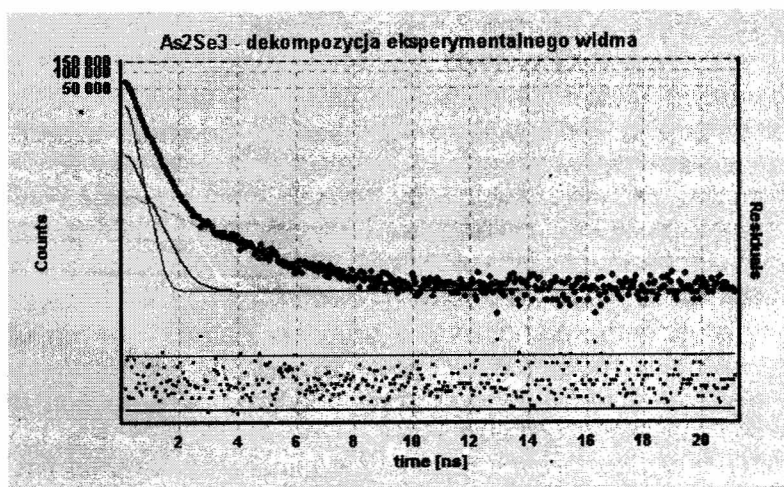
$$\tau_B = \left(\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \right)^{-1} = \frac{\tau_1 \tau_2}{I_1 \tau_2 + I_2 \tau_1} \quad (2)$$

$$\bar{\tau} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 \quad (3)$$

$$\kappa_d = I_2 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right). \quad (4)$$

WYNIKI

Otrzymane czasowe widma anihilacji pozytonów w szklanym As_2Se_3 poddaliśmy matematycznej obróbce (rys.1.) przy użyciu najnowszej wersji programu LT, zachowując tylko te rozkłady, które charakteryzował najlepszy współczynnik dopasowania. Reprezentatywny zbiór otrzymanych parametrów anihilacji umieszczony w tabeli 1 ułożyliśmy w sekwencji wzrastania wartości τ_1 . Taka aranżacja umożliwiła zauważenie pewnych prawidłowości.



Rysunek 1. Przykładowy rezultat dekompozycji czasowego widma anihilacji pozytonów w szklстым As_2Se_3 na dwie składowe, uzyskany z użyciem programu komputerowego LT. Oprócz składowych anihilacji w próbce również widoczne są składowe anihilacji pozytonów w źródle. Styczna do widma eksperymentalnego (kółka) to składowa długożyciowa (opisywana przez τ_2 , I_2).

Tabela 1. Dwuskładowa dekompozycja eksperymentalnych widm uzyskana programem komputerowym LT [11]. Wyznaczone parametry charakteryzują anihilację pozytonów w szklстым As_2Se_3 w dwustanowym modelu pułapkowania pozytonów [7,8].

Nr	τ_1 , ns	τ_2 , ns	I_2 , a.u.	Fit	τ_B , ns	$\bar{\tau}$, ns	K_d , ns^{-1}
1	0.24	0.34	0.55	1.227	0.289	0.298	0.68
2	0.22	0.35	0.12	1.112	0.233	0.239	0.20
3	0.22	0.37	0.54	0.990	0.282	0.303	1.00
4	0.22	0.37	0.54	0.988	0.282	0.304	1.02
5	0.22	0.37	0.54	0.986	0.282	0.303	1.04
6	0.22	0.37	0.54	0.984	0.282	0.303	1.06
7	0.22	0.37	0.54	0.980	0.281	0.303	1.09
8	0.22	0.37	0.54	1.023	0.274	0.294	1.00
9	0.21	0.37	0.58	1.006	0.278	0.302	1.27
10	0.21	0.37	0.59	0.933	0.278	0.303	1.29
11	0.20	0.37	0.60	1.004	0.276	0.302	1.37
12	0.20	0.37	0.60	1.004	0.275	0.302	1.39
13	0.20	0.37	0.60	1.004	0.275	0.302	1.41
14	0.20	0.37	0.60	1.037	0.272	0.300	1.46
15	0.20	0.37	0.60	1.003	0.274	0.302	1.48
16	0.19	0.37	0.62	1.002	0.271	0.300	1.58

Większość wyników tworzy dwie zasadnicze grupy (wytluszczone w tabeli 1): pierwszą, dla której τ_1 przyjmuje średnią wartość w przybliżeniu równą 0.22 ns z odchyłką od wartości średniej 0.005 ns oraz drugą z $\tau_1 \approx 0.20$ ns (odchyłka jak poprzednio). Zgodnie ze zmniejszaniem się wartości τ_1 zmniejsza się wartość I_1 , grupując wyniki wokół średnich wartości: 46% i 40% z odchyłkami nie przekraczającymi 1.5%. Prawie dla wszystkich wyników (wyjątek stanowią wyniki 1. oraz 2.) składowa czasowa τ_2 ma wartość w przybliżeniu równą 0.37 ns. Zauważalne jest zwiększanie się wartości natężenia I_2 z tendencją do nasycania wartości dla 54% dla pierwszej grupy i 60% dla drugiej.

Wyjątkami wykazującymi odstępstwo od zauważonych prawidłowości są wyniki 1. i 2., co można wytłumaczyć zbyt dużym odstępstwem parametru dopasowania (FIT) od jedności. Dodatkowo wynik 2. ma fizycznie nierealnie małą wartość czasu τ_B . Średnie wartości czasów życia pozytonów, w znacznej większości przypadków w przybliżeniu są równe 0.30 ns, natomiast czasy τ_B grupują się wokół wartości 0.282 ns i 0.275 ns, odpowiednio dla pierwszej i drugiej grupy wyników. Wyniki 8. i 10. w kontekście zauważonych prawidłowości tworzą pośrednie przypadki międzygrupowe.

Zatem dla badanego szklistego As_2Se_3 , z jednakowym prawdopodobieństwem, wyznaczono dwie grupy parametrów anihilacji pozytonów:

1) $\tau_1 = 0.22$ ns; $I_1 = 0.46$; $\tau_2 = 0.37$ ns; $I_2 = 0.54$ ns; $\bar{\tau} = 0.303$ ns;
 $\tau_B = 0.282$ ns; $\kappa_d = 1.04$ ns⁻¹
 oraz

2) $\tau_1 = 0.20$ ns; $I_1 = 0.40$; $\tau_2 = 0.37$ ns; $I_2 = 0.60$ ns; $\bar{\tau} = 0.302$ ns;
 $\tau_B = 0.275$ ns; $\kappa_d = 1.41$ ns⁻¹,
 otrzymanych za pomocą dwustanowego modelu pułapkowania pozytonów [7,8].

Powyższe wyniki oraz inne otrzymane wcześniej zebrane zostały w tabeli 2.

Tabela 2. Eksperymentalne dane anihilacji pozytonów w szklistym As_2Se_3 oraz obliczone parametry dwuskładnikowej procedury dopasowującej bazującej na dwustanowym modelu pułapkowania pozytonów

τ_1 , ns	τ_2 , ns	I_2 , a.u.	τ_B , ns	$\bar{\tau}$, ns	κ_d , ns ⁻¹	Autor, rok [publ.]
0.20	0.36	0.38	0.24	0.26	0.84	Alekseeva O.K. i in., 1977 [3,4]
0.22	0.37	0.62	0.29	0.31	1.14	Alekseeva O.K. i in., 1980 [5]*
0.29	0.37	0.75	0.35	0.35	0.56	Jensen K.O. i in., 1994 [6]
0.198	0.370	0.61	0.28	0.30	1.43	Filipecki J. i in., 2001 [9]
0.20	0.37	0.60	0.28	0.30	1.41	Ten artykuł
0.22	0.37	0.54	0.28	0.30	1.04	Ten artykuł

* – materiał do badań uzyskano schładzając w wodzie lodowej roztop o temperaturze 600 °C

WNIOSKI

Po pierwsze należy zauważyć, że dla krystalicznego As_2Se_3 obliczona przez K.O. Jensena i in. wartość średniego czasu życia pozytonów anihilujących ze stanu swobodnego τ_B w modelu pułapkowania pozytonów M.J. Puski i in. [7] wynosi $\tau_B = 0.240$ ns [6]. Ten czas można oszacować z użyciem równania (1) dla przypadku, gdy objętości defektów pułapkujących pozytony V równe są zeru. W ciele stałym szklistym ze względu na obecność swobodnych objętości, objętość V zawsze jest niezerowa ($V \neq 0$), dlatego czasy τ_B muszą osiągać wartości większe od 0,24 ns. Wobec tego wynik ($\tau_B \leq 0.24$ ns) otrzymany przez O.K. Alekseeva i współpracowników [3,4] w 1977 roku, zamieszczony w tabeli 2 (poz. 1.), należy odrzucić jako fizycznie niemożliwy. Prawdopodobnie w czasie przeprowadzania tego eksperymentu udział miały przypadkowe czynniki, które przez badaczy nie zostały zauważone.

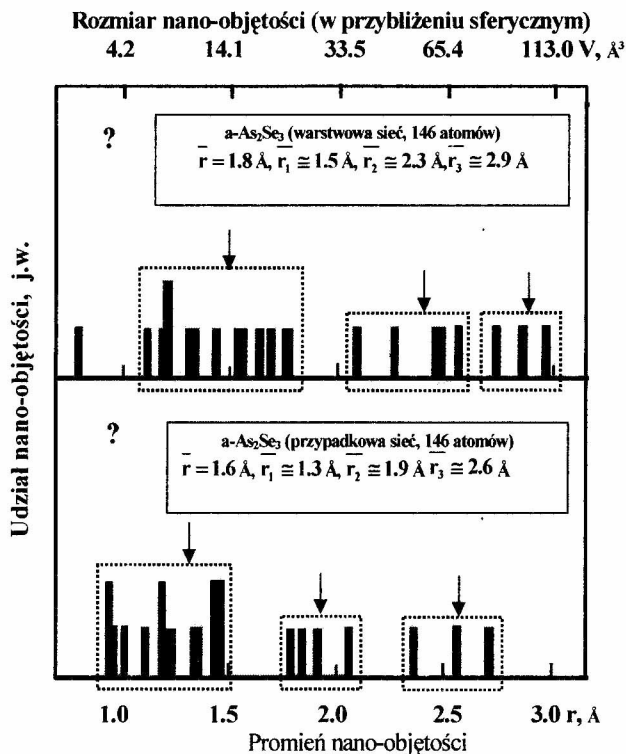
Wyznaczony przez K.O. Jensen'a i in. [6] doświadczalny średni czas życia anihilujących pozytonów ze stanów swobodnych ma ekstremalnie dużą wartość ($\tau_B = 0.35$ ns). Fakt ten pozwala przypuszczać, że wynik ten jest nierealnym dla poprawnego opisu anihilacji pozytonów w szklistych As_2Se_3 otrzymywanych metodą konwencjonalnej syntezy. Prawdopodobnie użyte próbki otrzymane poprzez schładzanie w wodzie lodowej roztopu o temperaturze 650°C , zawierały dużą liczbę strukturalnych niedoskonałości, obszary niehomogeniczności, sęki naprężeń, bąble itp., których nie otrzymano by stosując technologię pozwalającą na osiągnięcie lepszych termodynamicznie warunków równowagi (wyższa temperatura syntezy, przeprowadzenie staranniejszej homogenizacji lub dodatkowe wygrzanie próbek po ich wytworzeniu).

Należy zauważyć, że użyty dwustanowy model anihilacji pozytonów w ciałach stałych nie opisuje rzeczywistych procesów związanych z pułapkowaniem pozytonów, jedynie pozwala na wykluczenie tych wyników dla których dopasowanie (niejednokrotnie z bardzo zadowalającą wartością wskaźnika dopasowania) doświadczalnych widm osiągnięto z użyciem fizycznie nieakceptowalnych parametrów. Dlatego twierdzimy, że szklisty As_2Se_3 otrzymany metodą konwencjonalną powinien być scharakteryzowany mniejszą wartością τ_B .

W następnym kroku naszych rozważań poddaliśmy analizie uzyskane wartości średnich czasów życia pozytonów, $\bar{\tau}$, uzyskane przez wyżej wymienionych badaczy. W przypadkach, gdy niemożliwym jest określenie liczby składowych widm anihilacji (ze względu na brak aktualnego modelu pułapkowania), jakościowo poprawną interpretację uzyskiwanych wyników można przeprowadzić na podstawie obliczonych średnich czasów życia $\bar{\tau}(3)$, dających względną miarę jakości wykonanych procedur dopasowujących [8]. Obliczone wartości $\bar{\tau}$ dla wyżej omawianych wyników badań charakteryzują się niewielkimi odchyleniami od wartości 0.30 ns

(Tabela 2). Bardzo zbliżone wyniki eksperymentalne otrzymali również O.K. Alekseeva i in. W roku 1980 [5] oraz J. Filipecki i in. [9]. Dlatego wartość średniego czasu życia pozytonów $\tau \approx 0.30$ ns przyjęliśmy za poprawnie wyznaczoną dla szklanego As_2Se_3 .

Wyjaśnienie obecności różnic w wartościach pomiędzy dwiema grupami doświadczalnych wyników przedstawionych w tabeli 1 możliwe jest w oparciu o zastosowanie (do rzeczywistej struktury) tzw. topologii dziur otrzymanej M.A. Popescu dla teoretycznych modeli szkielek chalcogenidkowych [10]. Rozkłady rozmiarów dziur w modelach amorficznego As_2Se_3 oraz dla innych stopów otrzymano z użyciem metody Monte-Carlo. Startując z wybranego punktu wewnątrz modelu obliczano odległość do najbliższego atomu. Dokonując elementarnych przemieszczeń atomów wewnątrz modelu, zachowywano tylko te, które doprowadzały do zwiększania się dziury. Po uzyskaniu maksymalnej wartości rozmiaru dziury, wybierano w modelu inny punkt startowy i powtarzano obliczenia. W wyniku wielokrotnego powtarzania opisanej procedury uzyskano całkowity rozkład dziur w badanych strukturach.



Rysunek 2. Rozkład promieni (objętości w sferycznym przybliżeniu) nano-objętości obliczony przez M.A. Popescu [10] dla strukturalnych modeli amorficznego As_2Se_3 : α) sieć o tendencji do tworzenia warstw, β) sieć przypadkowego ułożenia atomów.

Graficzne przedstawienie otrzymanych rozkładów dla struktur amorficznego As_2Se_3 opisanych różnymi modelami (z tendencją do tworzenia przez atomy warstw - rys. 2a oraz ciągłego przypadkowego ułożenia atomów -rys. 2b) umożliwia wydzielenie grup dziur o kluczowym znaczeniu dla wyjaśnienia charakteru otrzymywanych widm anihilacji. W pierwszym modelu, w którym ułożenie atomów wykazuje tendencję do tworzenia warstw, średnia wartość promieni dziur wynosi $\bar{r} = 1.8 \text{ \AA}$, podczas gdy dla drugiego modelu (ciągłego przypadkowego ułożenia atomów) wartość ta jest mniejsza i równa $\bar{r} = 1.6 \text{ \AA}$. Zauważalnym jest, że pierwszy model składa się z trzech grup swobodnych objętości rozłożonych wokół średnich wartości promieni $\bar{r}_1 \approx 1.5 \text{ \AA}$, $\bar{r}_2 \approx 2.3 \text{ \AA}$ i $\bar{r}_3 \approx 2.9 \text{ \AA}$, analogiczną sytuację mamy dla drugiego modelu w którym odpowiednie wartości wynoszą $\bar{r}_1 \approx 1.3 \text{ \AA}$, $\bar{r}_2 \approx 1.9 \text{ \AA}$ i $\bar{r}_3 \approx 2.6 \text{ \AA}$. Te natywne (naturalne, powstałe bez udziału zewnętrznych czynników) dziury mogą być efektywnymi pułapkami pozytonów, dla których czasy życia i szybkości pułapkowania zdeterminowane będą odpowiednio równaniami (1) i (4). Postawiona hipoteza jest bardzo prawdopodobna i znajduje potwierdzenie w doświadczalnie otrzymanych widmach anihilacji pozytonów w szklistym As_2Se_3 . Wyniki dekompozycji widm wykazują obecność dwu wyraźnie separowanych składowych, będących prawdopodobnie skutkiem oddziaływań pozytonów ze swobodnymi objętościami (nano-objętościami ze względu na ich małe rozmiary), technologicznie wytworzonymi w procesach produkcji szkieł.

Niezwykle ciekawy wynik otrzymuje się obliczając na podstawie równania (1) wartość czasu życia pozytonów związanych z grupą nano-objętości o maksymalnych rozmiarach ($\bar{r}_3 \approx 2.9 \text{ \AA}$) w modelu szklistego As_2Se_3 z siecią charakteryzującą się tendencją do tworzenia warstw. Wartość ta wynosi $\tau = 0.37 \text{ ns}$. Przytoczone powyżej argumenty oraz wyniki zgromadzone w tabeli 2, stanowią potwierdzenie, że natywne swobodne nano-objętości obecne w związanych kowalencyjnie sieciach szklistego As_2Se_3 posiadają największe wartości szybkości pułapkowania pozytonów κ_d . W tym przypadku pułapkowanie pozytonów wykazuje tendencję do nasycenia a wartości czasów życia anihilujących pozytonów wynoszą $\tau_2 = 0.37 \text{ ns}$, natomiast $\tau_1 = 0.22 \text{ ns}$ lub $\tau_1 = 0.20 \text{ ns}$ w zależności od statystycznych kombinacji z innymi centrami pułapkującymi.

Oczywiście realne procesy pułapkowania pozytonów w szklach chalcogenidkowych mogą różnić się od powyższych modeli teoretycznych. Niewątpliwie wpływ na charakterystyki anihilacji mogą mieć inne czynniki: technologiczna historia próbek, czystość chemiczna bazowych materiałów, wpływy czynników zewnętrznych itp. Jednakże zauważone prawidłowości w danych anihilacyjnych pozwalają przypuszczać, że zastosowana tutaj konstrukcja metodologiczna analizy danych anihilacji pozytonów w szklistym As_2Se_3 spełnia wymóg wewnętrznej spójności.

W literaturze brakuje rozważań dotyczących strukturalnej natury omawianych pułapek pozytonów w szklistych As_2Se_3 . Próba wypełnienia tej „luki” jest proponowany przez nas model tworzenia się swobodnych nano-objętości [12], zgodnie z którym:

1) natywne swobodne nano-objętości obecne w sieciach szkielek chalcogenidkowych z wysyconymi kowalencyjnymi wiązaniami są skutkiem:

- przestrzennej specyfiki rozkładu ładunku wiązania wokół szkłotwórczych atomów i ich aglomeratów ($0-30 \text{ \AA}^3$) [13],

- technologicznie zamrożonych fluktuacji atomów podczas schładzania roztopu (od $10-15$ aż do $30-40 \text{ \AA}^3$) [14],

- niedopasowań geometrycznych pomiędzy różnymi szkłotwórczymi jednostkami (do $100 \text{ \AA}^3$) [1];

2) powyższe rodzaje nano-objętości stabilizują się podczas schładzania roztopu;

3) rozkład (topologia) nano-objętości zależy głównie od składu szkła;

4) wymienione objętości są odpowiednikami elektroobjętnych punktowych defektów w kryształach, stanowią efektywne pułapki dla pozytonów o charakterystycznych czasach życia od 0.2 ns do 0.5 ns .

Zgodnie z proponowanym modelem, pułapkowanie pozytonów w amorficznym As_2Se_3 przez największe swobodne objętości ($\bar{r}_3 \approx 2.9 \text{ \AA}$)

można tłumaczyć jako skutek obecności geometrycznych dziur pomiędzy topologicznie niezgodnymi szkłotwórczymi jednostkami sieci. Natomiast dziury o najmniejszych rozmiarach prawdopodobnie powstały na skutek rozkładu ładunku wiązania wokół atomów As i Se.

ZAKOŃCZENIE

Występujące niezgodności w eksperymentalnych danych czasów życia pozytonów w szklistym As_2Se_3 można wytłumaczyć na podstawie wcześniejszych teoretycznych koncepcji wakansopodobnych luk pułapkujących pozytony w ortorombowym krystalicznym As_2Se_3 oraz topologii dziur w możliwych modelach szklistego As_2Se_3 . Natywne swobodne nano-objętości tworzą się na skutek specyfiki w rozkładzie ładunku wiązania wokół niektórych atomów i ich aglomeratów, technologicznie zamrożonych fluktuacji atomów podczas schładzania roztopu oraz geometrycznych niezgodności pomiędzy różnymi szkłotwórczymi jednostkami.

LITERATURA

- [1] A. Feltz, *Amorphe und Glasartige Anorganische Festkörper*, Akademie-Verlag, Berlin, 1983.
- [2] I.I. Bardyshev, V.I. Michailov et al., *Solid State Physics* 15 (1973) 308.
- [3] O.K. Alekseeva, V.I. Mihailov et al., *Sov. Fiz. Tverd. Tela* 19 (1977) 3452.
- [4] O.K. Alekseeva, V.I. Mihajlov et al., *Phys. Stat. Sol. A* 48 (1978) K169.

- [5] O.K. Alekseeva, A.P. Chernov et al., Phys. Stat. Sol. A60 (1980) K185.
- [6] K.O. Jensen, Ph.S. Salmon et al., J. Non-Cryst. Solids 170 (1994) 57.
- [7] M.J. Puska, C. Corbel, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B41 (1990) 9980.
- [8] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, Positron annihilation in semiconductors. Defect studies, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1999.
- [9] J. Filipecki, Z. Mandecki Z. et al., Visnyk Lviv. Univer. Ser. Phys. 33 (2000) 204.
- [10] M.A. Popescu, J. Non-Cryst. Solids 35-36 (1980) 549.
- [11] J. Kansy, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A374 (1996) 235.
- [12] J. Filipecki, O. Shpotyuk, et al., Proc. of 7th Intern. Workshop on Positron and Positronium Chemistry. Knoxville, Tennessee, USA; 7-12.07.2002, 99.
- [13] M. Kastner, Compositional trends in the optical properties of amorphous lone-pair semiconductors, Phys. Rev. B 7 (1973) 5237.
- [14] D.S. Sanditov, Sov. Fiz. Him. Stekla 15 (1989) 513.