

УДК 621.315.592:539.213

ТЕРМОІНДУКОВАНІ КРИСТАЛІЗАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКЛАХ GE-GA-SE

Г. І. Клим¹, О. Й. Шпотюк², Б. Я. Кулик³

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра спеціалізованих комп’ютерних систем,

²Науково-виробниче підприємство “Карат”,

³Львівський національний університет імені Івана Франка

© Клим Г. І., Шпотюк О. Й., Кулик Б. Я., 2014

Досліджено термоіндуковані кристалізаційні процеси в халькогенідних стеклах $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ з використанням рентгенівської дифрактометрії, атомно-силової мікроскопії та позитронної анігіляційної спектроскопії. Показано, що спостережувані зміни в дефектній компоненті анігіляційного спектра під час відпалу свідчать про нуклеацію, яка супроводжується агломерацією пустот на початкових етапах термічного відпалу з подальшою структурною фрагментацією великих вільнооб’ємних пустот у більшу кількість пустот меншого розміру за одночасної кристалізації фаз GeGa_4Se , Ga_2Se_3 та GeSe_2 . Зважаючи на відхилення значень часу життя позитронів τ_b від відповідних значень для компонентів GeSe_2 та Ga_2Se_3 , досліджувані стекла не можна класифікувати як типові псевдобінарні системи.

Ключові слова: халькогенідні стекла, кристалізація, позитронна анігіляція, відпал.

Вступ

Сучасний стан розвитку фотоніки очевидно вказує на важливість склуватих багатофункціональних середовищ з покращеними експлуатаційними властивостями [1]. Основні концепції одержання таких середовищ ґрунтуються на різноманітних методах їх технологічної та післятехнологічної структурної модифікації з використанням таких зовнішніх факторів, як термічний відпал, високоенергетичне опромінення, обробка лазерними променями тощо. Однак технічні можливості цих методів значно обмежені фізико-хімічними особливостями склуватих матеріалів з ефектами природного фізичного старіння, функціональною неупорядкованістю та термодинамічною нестійкістю з врахуванням здатності до спонтанної кристалізації та хімічної активності. Саме тому доволі часто для одержання нових властивостей стекел використовується традиційна хіміко-композиційна модифікація склуватої матриці додатковими компонентами. Так, наприклад, основна функціональність халькогенідних стекел (ХС), яка виражена в їх високій ІЧ прозорості (в діапазоні спектра, що охоплює обидва атмосферні телекомунікаційні вікна 3–5 та 8–12 мкм аж до вікна космічної телекомунікації 20–25 мкм) можна ефективно поєднати з високою прозорістю галогенідів у видимій ділянці спектра, створивши змішані халькогенідно-галогенідні стекла, такі як $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$ (М – алкалі, X – галогенід) [2].

Оптимізована внутрішня структура базових ХС $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ визначається їх кінцевим склуватим станом, пов’язаним з можливістю розміщення чужорідних атомів. При додаванні галогенідів в скляну матрицю формується халькогенідна (халькогалідна) скло-кераміка, прозора в ІЧ-області до 16 мкм завдяки ізотермічному відпалу вище від температури склування T_g [3]. Подібна функціональність властива і іншим системам, таким, як Ge-Ga-S , Ge-Sb-Se , Ge-As-Se , Ge-In-Se [4]. Для забезпечення оптимальних експлуатаційних властивостей у таких змішаних сплавах, їх “чиста” атомна підсистема повинна бути ефективно збалансованою з атомно-дефіцитною (пустотною) структурою, зумовленою відсутністю деяких атомів у сітці.

Відомо, що найближче атомне оточення в скляній матриці можна адекватно вивчати з використанням численних експериментальних методик (наприклад, спектроскопії комбінаційного розсіювання, рентгенівської дифрактометрії, сканувальної електронної мікроскопії тощо) [5]. Однак більшість з них є обмеженими з погляду вивчення атомно-дефіцитного розподілу, особливо на

субнанометровому рівні. Одним з кращих інструментів для дослідження змін вільного об'єму твердих тіл є позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС), метод, який ґрунтується на фізичних явищах позитронно-електронної взаємодії в речовині [6]. Він часто використовується для виявлення просторових неоднорідностей у кристалах (дислокації, вакансії, кластерів, агломератів тощо), еволюції вільного об'єму в органічних полімерах, однак значно рідше для дослідження сіткових стекел. Причиною є те, що, зазвичай, в склуватих матеріалах, таких як ХС, не спостерігаються зв'язаного стану позитрон-електрона, відомого як позитроній P_s (принаймні в значній кількості), який, зазвичай, потребує достатньої кількості вільного об'єму [6]. За таких умов аналіз результатів ПАС можливий тільки з погляду середнього життя позитронів t_{av} , який одержується при розкладі спектра на дві компоненти [7]. Найефективніші місця захоплення позитронів в ХС визначалися як субнанометрові пустоти, які мають надлишок ефективного негативного заряду поблизу атомів халькогену в межах гетерополярних ковалентних хімічних зв'язків. Якщо склад ХС змінюється не істотно (знаходяться в межах статистичних змін), розглядається еволюція середнього часу життя t_{av} , зумовлена структурною релаксацією нижче T_g [7]. У цьому випадку кількісний аналіз вільнооб'ємних структурних включень вимагає відповідної моделі захоплення позитронів для розкладу спектрів ПАС на окремі компоненти та пов'язаних з ними реальних фізичних каналів захоплення позитронів [6,7].

Мета роботи полягає у вивченні термоіндукованих кристалізаційних процесів та відповідних змін вільного об'єму в ХС $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, зумовлених їх відпалом вище від температури склування T_g .

Методика експерименту

Зразки стекел $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ були одержані сплавленням суміші високочистих матеріалів (Ge, Ga та Se: 99.999%) в запаяній кварцовій ампулі у вакуумі під тиском 10^{-6} Па [1,7]. Ампула з внутрішнім діаметром 9 мм розміщувалася в рухомій печі. Сировина з вихідних матеріалів нагрівалася від 20 до 850 °C зі швидкістю 2 °C/хв. та витримувалася при цій температурі впродовж щонайменше 12 год. Після цього кварцова трубка охолоджувалася у воді за кімнатної температури, відпалювалася при температурі на 30 °C нижче за температуру склування ($T_g=370$ °C) впродовж 3 год (для зменшення внутрішніх напружень) та повільно охолоджувалася за кімнатної температури. Зразки скла товщиною 1 мм шліфували та полірували для подальших досліджень [1].

Термоіндукована кристалізація зразків стекел $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ виконувалася в один крок при T_g+10 °C. Така оптимальна температура керамізації дозволяє контролювати одночасне зародкоутворення та ріст наночастинок в скляній матриці залежно від часу термообробки. Отже, зразки скла були поміщені у вентиляційну камеру та піддавалися термообробці від 10 до 25, 50, 80 та 100 год при 380 ± 2 °C.

Для дослідження фазового складу стекел під час кристалізації був використаний метод рентгенівської дифрактометрії. З об'ємних стекел $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ було приготовано порошкові зразки шляхом короткотривалого розтирання в агатовій ступці. Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (CuK α 1-випромінювання). Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм проводили за допомогою пакета програм STOE WinXPOW та PowderCell [8].

Морфологія поверхні стекел, відпалених за вищих тривалостей (80 год), проводили з використанням атомно-силового мікроскопа Solver P47-PRO [9]. Одержані результати опрацьовували за допомогою програми NT-MDT, яка пристосована до детального аналізу фотографій поверхні досліджуваних зразків.

Дослідження методом ПАС проводили за допомогою спектрометра ORTEC [6,7], використовуючи як джерело позитронів ізотоп ^{22}Na , розміщений між двома ідентичними зразками скла. Вимірювання проводили за температури навколишнього середовища 20°C та відносної вологості ~ 35 %. Інтенсивність вкладу джерела становила 18 %.

З метою виключення розкиду даних через відмінності між фактичним станом зразків та неконтрольованою нестабільністю в експериментальній установці, проводилася серія кількох незалежних експериментів. Одержані результати добре узгоджуються один з одним у межах експериментальної похибки, яка не перевищує ± 0.005 нс для часів життя та ± 0.01 для інтенсивностей. Кожен спектр вимірювався при ширині каналу 6,15 пс (загальна кількість каналів 8000) та загальній кількості злічень $\sim 10^6$.

У попередніх випадках [7] одержані спектри часів життя позитронів для ХС опрацьовувалися двокомпонентною процедурою математичного припасування з часами життя t_1 , t_2 та інтенсивностями I_1 , I_2 ($I_1+I_2=1$) за допомогою комп'ютерної програми LT 9.0 [10]. Однак під час повторних досліджень з використанням високостатистичних вимірювань кращі результати були одержані під час розкладу на три компоненти, зафіксувавши формування Ps на рівні 3 %. Параметри захоплення позитронів дефектами досліджуваних у стеклах, такі як середній час життя, який відображає переважаюче в матеріалі дефектне середовище t_{av} , час життя позитронів, пов'язаний з внутрішніми властивостями бездефектного матеріалу t_b , швидкість захоплення позитронів дефектами k_d , частка захоплених позитронів h обчислювали з використанням відомої двостанової моделі [6]. Різницю τ_2-t_b трактували як середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони, а відношення τ_2/t_b – як параметр, що відображає природу об'ємних дефектів.

Одержані результати та їх обговорення

Результати досліджень, одержані методом рентгенівської дифрактометрії для зразків стекел $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до та після термічного відпалу при 380°C впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год зображені на рис. 1. Показано, що відпал впродовж 10 год практично не змінює структуру скла. З області кутів дифракції $2q < 1,5^\circ$ спостерігається підвищення інтенсивності, що свідчить про утворення фрактальних агрегатів та структур. Однак із збільшенням часу відпалу до 25 та 50 год на дифрактограмах з'являються добре сформовані максимуми фаз GeGa_4Se , Ga_2Se_3 та GeSe_2 , причому максимальне відбиття, що відповідає GeSe_2 , залишається напіваморфним, у той час як відбиття для GeGa_4Se_8 та Ga_2Se_3 є порівняно добре сформовані, особливо максимальне при $2q \sim 28,22^\circ$ (рис. 1). Подальше підвищення тривалості відпалу до 80 та 100 год не впливає на дифракційні максимуми, відображаючи в основному формування потрібної GeGa_4Se_8 та подвійної Ga_2Se_3 фаз, подібно як для скла $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, відпаленого впродовж 50 год. Ширина піка при $2q \sim 28,22^\circ$ свідчить про наявність в кристалічній матриці дисперсних наночастинок у вигляді нанокристалічних включень розміром 9–10 нм (визначено за рівнянням Дебая-Шерера [11]).

Максимуму, пов'язані з фазою GeSe_2 на дифрактограмах термічно відпалених зразків $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, важко помітити як окремі кристалічні піки навіть за тривалості відпалу понад 50 год. Такі результати свідчать про те, що в середині зразків стекел кристали GeSe_2 з'являються тільки в невеликих кількостях. В основному своєму прояві кристалізація GeSe_2 є поверхневим явищем, про що свідчать результати досліджень поверхні термічно відпалених стекел з використанням атомно-силової мікроскопії (рис. 2).

За зростання тривалості термовідпалу скла $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до 25 год починає відбуватися додаткова кристалізація GeSe_2 на поверхні. Розмір кристалітів цієї фази голкоподібної форми довжиною 1–2,5 мкм нерівномірно розподіляється по поверхні скла (рис. 2), сприяючи додатковому перерозподілу вільного об'єму в середині досліджуваного зразка.

Безсумнівно, такі зміни в структурі стекел $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ відобразатимуться у відповідних змінах їх вільного об'єму. Часи життя та інтенсивності компонент, одержані за мінімальних значень припасування спектрів ПАС, а також параметри захоплення позитронів дефектами, наведені в таблиці. Відповідно до двостанової моделі, як і у випадку типових систем ХС, перша компонента з часом життя t_1 та інтенсивністю I_1 не несе фізичного змісту, час життя другої компоненти t_2 пов'язаний з розміром вільнооб'ємних дефектів чи включень (центів захоплення позитронів), а інтенсивність I_2 пропорційна до кількості цих дефектів. У межах формалізму двостанової моделі [7], відкриті об'ємні отвори, вільні від

електронної густини, розглядаються як особливі "дефекти", де захоплюються позитрони, тоді як структурні ділянки без них пов'язані з внутрішньою "бездефектністю" (відображається часом життя t_b).

У випадку псевдобінарних твердотільних систем, значення часу життя t_b відображає додаткову поведінку щодо граничних компонентів [6]. Беручи до уваги експериментальні літературні дані ПАС ($t_1 = 0,31$ нс, $t_2 = 0,45$ нс, $I_2 = 0,60$), час життя t_b становить 0,38 нс для кристалічного Ga_2Se_3 та $t_b = 0,28$ нс – для стекел GeSe_4 ($t_1 = 0,24$ нс, $t_2 = 0,42$ нс, $I_2 = 0,32$) або $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ ($t_1 = 0,20$ нс, $t_2 = 0,35$ нс, $I_2 = 0,65$) [7], значення якого є близьким до t_b для GeSe_2 . Зважаючи на такий підхід, слід очікувати, що значення часу життя t_b для стекел $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ як псевдобінарної системи становитиме $\sim 0,30$ нс. Однак це значення є вищим від експериментально одержаних часів життя $t_b = 0,25\text{-}0,26$ для скла $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (таблиця). Це означає, що ці стекла не можна розглядати як псевдобінарну систему із структурно незалежними компонентами (GeSe_2 та Ga_2Se_3). Така поведінка зумовлена подвійною природою атомів Ga в матриці, які можуть перебувати в різній атомній координації [12].

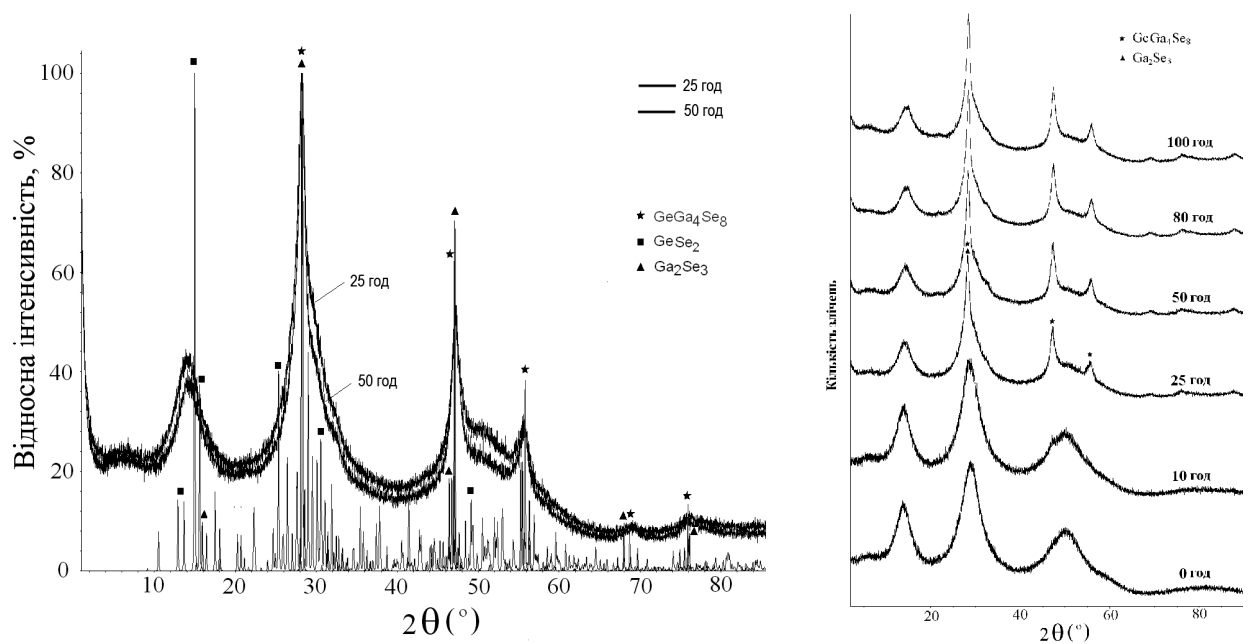


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми для зразків стекел $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до та після відпалу при 380°C впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год з теоретичними рефлексами кристалізаційних фаз GeGa_4Se_8 , GeSe_2 та Ga_2Se_3

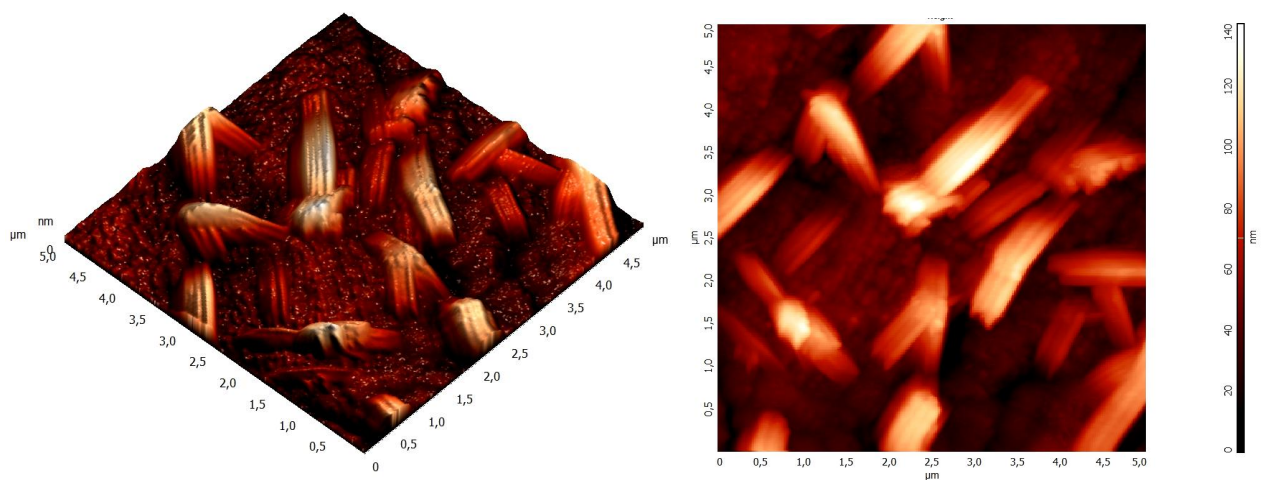


Рис. 2. Поверхня скла $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, термічно відпаленого при 380°C впродовж 80 год, одержана методом атомно-силової мікроскопії

Параметри припасування та захоплення позитронів для досліджуваних зразків скла $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до та після відпалу при 380°C впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год

Тривалість відпалу	Параметри припасування						Параметри захоплення позитронів					
	t_1 , ns	I_1 , %	t_2 , ns	I_2 , %	t_3 , ns	I_3 , %	t_{av} , ns	t_b , ns	k_d , ns	$\tau_2 - t_b$, ns	τ_2/t_b	η
0 год	0,209	0,610	0,426	0,361	1,967	0,030	0,290	0,258	0,91	0,17	1,65	0,19
10 год	0,214	0,618	0,428	0,351	2,059	0,031	0,291	0,261	0,85	0,17	1,64	0,18
25 год	0,215	0,633	0,432	0,337	2,038	0,031	0,291	0,261	0,81	0,17	1,66	0,17
50 год	0,210	0,605	0,424	0,365	2,159	0,030	0,290	0,259	0,90	0,16	1,63	0,19
80 год	0,208	0,565	0,415	0,375	2,131	0,031	0,291	0,260	0,96	0,16	1,60	0,20
100 год	0,206	0,553	0,403	0,416	1,988	0,031	0,291	0,261	1,02	0,14	1,55	0,21

Оскільки перша компонента в розкладі спектра ПАС (t_1 , I_1) не містить фізичного змісту, а внесок третьої компоненти, яка відповідає за формування P_s в матеріалі, є незначним (інтенсивність I_3 становить $\sim 3\%$), подальший аналіз буде зосереджений на другій “дефектній” компоненті (t_2 , I_2). При збільшенні тривалості відпалу від базового скла $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до зразків, відпалених впродовж 10 та 25 год, час життя t_2 зростає, а інтенсивність зменшується до 0,34, що свідчить про агрегацію пустот у матеріалі. Такі тенденції призводять до зменшення швидкості захоплення позитронів дефектами k_d . Однак часи життя t_{av} та t_b залишаються практично без змін. За подальшого збільшення тривалості відпалу скла до 50, 80 та 100 год інтенсивність I_2 починає зростати, а час життя t_2 зменшуватися до 0,424; 0,415 та 0,403 нс, відповідно. Такі зміни призводять до збільшення швидкості захоплення позитронів дефектами k_d . Інші параметри захоплення позитронів, такі як t_2/t_b та h , змінюються відповідно до змін параметрів другої компоненти. Однак різниця ($t_2 - t_b$), яка відображає середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони, під час відпалу природно зменшується.

Як було відзначено в роботі [13], під час кристалізації структура скла релаксує до термодинамічно вигіднішого стану (відбувається кристалізаційна усадка або ущільнення), усуваючи надлишок вільного об'єму сусідніх пустот. Такі зміни свідчать про зникнення існуючих пустот, або їх трансформацію в більшу кількість дрібніших пустот. Інакше кажучи, можна стверджувати, що кристалізація стеклок $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, зумовлена термоіндукованим відпалом за вищих тривалостей 50, 80 та 100 год, призводить до появи малих пустот через інтенсивне роздрібнення макропустот. Подібні процеси, які супроводжуються зниженням часу життя другої компоненти t_2 та відповідним збільшенням інтенсивності I_2 , називають фрагментацією. Описаним вище процесам кристалізації (утворення кристалів GeGa_4Se , Ga_2Se_3 та GeSe_2), яка супроводжується фрагментацією вільнооб'ємних пустот в стеклах $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, передують процеси нуклеації та агрегації пустот при нижчих тривалостях термовідпалу [7]. Це супроводжується збільшенням часу життя t_2 та відповідним зменшенням інтенсивності I_2 .

На відміну від параметрів припасування ПАС другої компоненти (t_2 , I_2), більш вираженими є зміни швидкості захоплення позитронів дефектами k_d , особливо за тривалого відпалу понад 50 год, коли специфічна фрагментації демонструє зменшення розмірів вільнооб'ємних включень з одночасним збільшенням їх кількості (таблиця). У принципі, такі зміни також можуть бути зумовленими зарядовим станом центрів захоплення позитронів [6]. Однак співвідношення τ_2/t_b , близьке до 1,6 для всіх зразків незалежно від тривалості кристалізаційного процесу, свідчить про один і той самий тип центрів захоплення позитронів [6,7].

Висновки

Термоіндуковані кристалізаційні процеси в стеклах $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, зумовлені відпалом при 380°C впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год, вказують на можливе формування кристалів

GeGa₄Se, Ga₂Se₃ та GeSe₂. Їх поява змінює структуру вільного простору ХС, що призводить до фрагментації великих вільнооб'ємних включень (пустот, де захоплюються позитрони) в більшу кількість пустот меншого розміру. Таким процесам передують нуклеація кристалітів на початкових етапах та агломерація пустот. Виявлені ефекти відображаються в змінах значень часів життя та інтенсивностей другої компоненти анігіляційних спектрів. Зважаючи на результати ПАС, досліджувані стекла 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ не можна класифікувати як типові псевдобінарні системи через неадитивність часу життя позитронів t_b його компонентів GeSe₂ та Ga₂Se₃.

Автори вдячні А. Інграму (Опольський технічний університет, Польща) за допомогу в проведенні експериментів ПАС та П. Демченку (Львівський національний університет імені Івана Франка) за рентгендіфрактометричні дослідження.

- [1] Calvez L., Lucas P., Roze M., Ma H.L., Lucas J., Zhang X.H. // *Appl. Phys.* A89 (2007) 183-188.
- [2] Q. Liu, X. He, X. Zhou, F. Ren, X. Xiao, Ch. Jiang, H. Zhou, X. Zhao, L. Lu, S. Qian. // *J. Non-Crystalline Solids.* 357 (2011) 2320-2323.
- [3] Zhang X.H., Calvez L., Seznec V., et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 352 (2006) 2411-2415.
- [4] Giridhar A., Mahadevan S. // *J. Non-Cryst. Solids.* 126 (1990) 161-169.
- [5] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. – М.: Мир, 1986.
- [6] Krause-Rehberg R., Leipner H. *Positron annihilation in semiconductors: defect studies* / Springer, Heidelberg, 1999.
- [7] Shpotyuk O., Calvez L., Petracovschi E., Klym H., Ingram A., Demchenko P. // *J. Alloys and Compounds*, 582 (2014) 323-327.
- [8] Roisnel B., Rodriguez-Carvajal J. // *Mater. Sci. Forum*, 378 – 381 (2001) 118-123.
- [9] Kulyk B., Figà V., Kapustianyk V., Panasyuk M., Serkiz R., Demchenko P. // *Acta Physica Polonica A*, 123 (2013) 92-97.
- [10] Kansy J. // *Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. A.* 374 (1996) 235-244.
- [11] Keshari A.K., Pandey A.C. // *J. Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008) 1221-1227.
- [12] Golovchak R., Calvez L., Petracovschi E., Bureau B., Savytskii D., Jain H. // *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 909-916.
- [13] Ingram A., Golovchak R., Kostrzewa M., Wacke S., Shpotyuk M., Shpotyuk O. // *Physica B.* 407 (2012) 652-655.

THERMALLY-INDUCED CRYSTALLIZATION PROCESSES IN GE-GA-SE CHALCOGENIDE GLASSES

H. I. Klym, O. I. Shpotyuk, B. Ya. Kulyk

¹Lviv Polytechnic National University, Department of Computer Systems,

²Scientific Research Company "Carat",

³Ivan Franko National University of Lviv

© Klym H. I., Shpotyuk O. I., Kulyk B. Ya., 2014

Thermally-induced crystallization processes in 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ glass caused by annealing at 380 °C for 10, 25, 50, 80 and 100 h are studied using X-ray diffraction, atomic force microscopy and positron annihilation lifetime spectroscopy. It is shown that observed changes in defect-related component in the fit of experimental lifetime spectra for annealed glasses testifies in a favour of structural fragmentation of larger free volume entities into smaller ones at crystallization of GeGa₄Se, Ga₂Se₃ and GeSe₂ phases with preceding nucleation and void agglomeration in the initial stage of annealing. Because of strong deviation in defect-free bulk positron lifetime τ_b from corresponding additive values proper to boundary constituents, the studied 80GeSe₂-20Ga₂Se₃ glasses cannot be considered as typical pseudo-binary systems.

Key words: chalcogenide glass, crystallization, positron annihilation, trapping, annealing.