

УДК 536.425
PACS number(s): 05.70.Fh

СТРУКТУРНІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В СТЕКЛАХ СИСТЕМИ Ge-As-Se

С. Кікемезей, В. Онищак

*Ужгородський національний університет
кафедра твердотільної електроніки
вул. Волошина, 54, 88000 Ужгород, Україна
e-mail: kukemezey@gmail.com*

Досліджено процес механічної релаксації стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ в інтервалі температур 100 К – T_g на інфранизьких частотах (10^{-3} – 10^{-1} Hz). Показано, що концентраційна трансформація спектрів внутрішнього тертя цих матеріалів зумовлена зміною домінуючої кінетичної частинки в дисипативних процесах релаксаційного і нерелаксаційного типів. З'ясовано, що зміна механізмів внутрішнього тертя стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ призводить до стрибка енергії активації α -процесу релаксації і локального мінімуму частотного фактора τ_0 .

Ключові слова: скло, температура, енергія.

Дослідження дисипативних процесів у некристалічних напівпровідниках дає підстави виявити процеси розморожування їх структурної рухливості, які визначаються як сукупністю релаксаційних переходів, так і станом та конфігурацією дефектної підсистеми. Було з'ясовано, що у складних халькогенідних стеклах в певній області координаційного числа відбувається структурний фазовий перехід, який супроводжується зміною жорсткості структурного каркасу [1]. Методом інфранизькочастотної механічної релаксації було показано [2], що в області координаційного числа 2,67 у спектрі внутрішнього тертя $Q^{-1}(T)$ стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ відбувається заглушення низькотемпературного релаксаційного піка і виникнення частотно-незалежного максимуму $Q^{-1}(T)$, зумовленого активацією рухливості надлишкових атомів Ge. Враховуючи те, що термічна активація рухливості структурних елементів у стеклах є причиною виникнення релаксаційних процесів, становлять інтерес дослідження та виявлення закономірностей трансформації релаксаційного спектра ізоструктурних систем з можливими однотипними дефектами.

Метою статті було дослідження спектрів внутрішнього тертя стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ в широкому інтервалі температур і виявлення особливостей їх релаксаційних властивостей.

Вимірювали внутрішнє тертя Q^{-1} і модуль зсуву G стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ на частотах 10^{-3} – 10^{-1} Гц в широкому інтервалі температур з допомогою автоматизованого вимірювального комплексу на базі крутильного маятника оберненого типу в режимі квазістатичних навантажень [3].

Стекля системи Ge-As-Se були одержані з елементарних речовин: миш'яку марки "ОСЧ", селену "ОСЧ" та германію марки В5. Синтез проводили у кварцових ампулах. Спочатку проводили нагрівання до 650°C , ампули витримувалися 6 год. Згодом температуру повільно підвищували до 820°C . Після тривалої гомогенізації стекла загартовували на повітрі. Склоподібний стан отриманих сплавів підтверджували методом рентгеноструктурного аналізу.

Зразки для досліджень $Q^{-1}(T)$ і $G(T)$ вирізали з масивних склоподібних злитків у вигляді прямокутних паралелепіпедів з розмірами $2 \times 2 \times 20 \text{ мм}^3$.

Для визначення температурних інтервалів можливих релаксацийних процесів вимірювання залежностей $Q^{-1}(T)$ і $G(T)$ проводилося на одній частоті, а для визначення закономірностей і параметрів цих процесів вимірювали ці залежності на декількох частотах одночасно за один цикл нагрівання. Для керування частотою використовували процедуру зміни параметрів функціонального генератора через КСК (канал спільного користування) через порт принтера.

На рис. 1 наведено температурні залежності внутрішнього тертя стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ при $x=40$ (крива 1), 32 (крива 2), 24 (крива 3), 16 (крива 4), 8 (крива 5) на частоті деформування 0,01 Гц. З рисунка бачимо, що зміна хімічного складу скла призводить до зсуву спектра внутрішнього тертя за шкалою температур та зміни його форми.

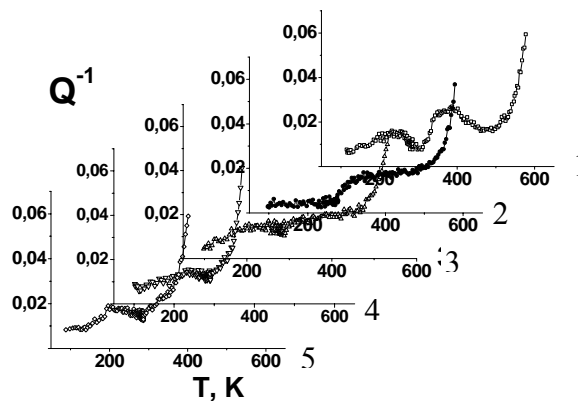


Рис. 1. Температурні залежності внутрішнього тертя стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ на частоті 10 мГц і амплітуді коливань $2 \cdot 10^{-5}$: 1) $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$; 2) $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$; 3) $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$; 4) $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$; 5) $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$

В області температур $T < T_g$ (T_g – температура склування) у спектрі внутрішнього тертя простежено максимуми та зростання фонових механічних втрат, параметри яких залежать від хімічного складу скла. Як видно з рис. 2, для скла $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ на залежностях $Q^{-1}(T)$ за різних частот деформування проявляються два максимуми при $T_{M1} = 240$ і $T_{M2} = 370 \text{ K}$. Положення першого з них є частотно-залежним і зсувається в область вищих температур у час збільшення частоти. Це свідчить про його релаксацийну природу. Положення другого максимуму не залежить від частоти, але його висота зростає за зменшення частоти деформування. Це означає, що механічні втрати у цій області температур мають гістерезисний характер і можуть бути зумовлені дисипацією

механічної енергії дефектними атомами, які у цьому склі є надлишковими порівняно зі стехіометричною сполукою.

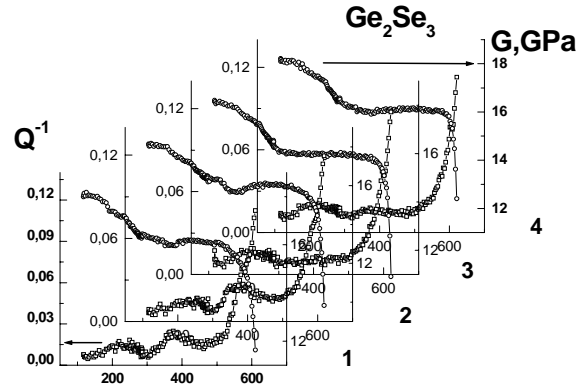


Рис. 2. Температурні залежності внутрішнього тертя і модуля зсуву скла Ge_2Se_3 на різних частотах деформування

Для аналізу релаксаційного процесу в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ в області температур 180–300 К використано модель дебаєвського релаксатора, в рамках якої внутрішнє тертя описували залежністю [4]:

$$Q^{-1} = Q_m^{-1} \frac{2\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2},$$

де $\omega = 2\pi\nu$, ν – частота деформування зразка, Q^{-1} – поточне значення внутрішнього тертя, Q_m^{-1} – максимальне значення внутрішнього тертя, τ – час релаксації. Враховуючи умову спостереження релаксаційного максимуму внутрішнього тертя $\omega\tau = 1$ і використовуючи отримані значення E і T_m за формулою:

$$Q^{-1}(T) = Q_m^{-1} \frac{2 \exp \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)}{1 + \exp \frac{2E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)}$$

були розраховані дебаєвські максимуми внутрішнього тертя для цього релаксаційного процесу. Розраховані залежності $Q^{-1}(T)$ виявилися дещо ширшими ніж отримані експериментальні залежності, що свідчить про розмиття релаксаційного спектра.

У разі зменшення координаційного числа стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ проходить перерозподіл інтенсивності внутрішнього тертя в області температур $T < T_g$. Максимум в області 370 К зникає, а інтенсивність другого низькотемпературного максимуму зменшується. Дослідження амплітудної залежності інтенсивності цього дисипативного процесу свідчить про те, що висота максимуму Q_m^{-1} залежить від величини зовнішнього поля і зростає у разі збільшення величини деформації. Така особливість цього процесу свідчить про те, що рух структурного елемента – релаксатора – описують в рамках моделі руху кінетичної частинки в періодичному потенціальному полі. У цьому випадку її швидкість задають виразом [4]:

$$\frac{dx}{dt} = v_0 a \left\{ \exp \left[- \left(\frac{H - v\sigma}{kT} \right) \right] - \exp \left[- \left(\frac{H + v\sigma}{kT} \right) \right] \right\},$$

де v_0 – частота спроб подолання частинкою потенціального бар'єра, a – відстань між бар'єрами, $v = -\frac{\partial H}{\partial \sigma}$ – швидкість зменшення H зі збільшенням механічної напруги σ , (v інколи називають активаційним об'ємом), $v\sigma$ – робота зовнішнього поля у разі переміщення релаксуючої одиниці з ефективним активаційним об'ємом v через потенціальний бар'єр висотою H . Перший член у рівнянні описує швидкість стрибків вперед, а другий – швидкість зворотних стрибків. За умови підвищення ϵ температура максимуму внутрішнього тертя T_m помітно знижується. У випадку простих кінетичних одиниць умовою досягнення максимуму внутрішнього тертя є $\omega\tau=1$, де τ – час релаксації, а f – частота деформування. У випадку відсутності зовнішнього механічного поля ($\sigma=0$) час релаксації є функцією температури $\tau=F(T)$. При прикладенні статичних механічних навантажень ефективний час релаксації є функцією T і σ і може бути записаний у вигляді:

$$\tau = F(T, \sigma) = \frac{1}{v_0} \left[n_2 \exp \left(- \frac{H - v\sigma}{kT} \right) + n_1 \exp \left(- \frac{H + v\sigma}{kT} \right) \right]^{-1},$$

де перша експонента визначає імовірність переходу кінетичної частинки через потенціальний бар'єр H у напрямі прикладеного механічного навантаження, друга експонента – у зворотному напрямі.

Як видно з рис. 3 на залежностях $Q^{-1}(T)$ і $G(T)$ для всіх досліджених стекел в області температури склування простежене швидке зростання внутрішнього тертя з одночасним збільшенням механічної податливості. Аналіз особливостей цього явища свідчить про те, що воно пов'язане з процесом α -релаксації [3] і зумовлене повним розморожуванням рухливості структурних елементів.

Температурне положення високотемпературної гілки внутрішнього тертя є частотно-залежним і підвищується разом зі зростанням частоти деформування.

За частотним зсувом високотемпературного краю $Q^{-1}(T)$ були визначені енергії активації U_a даного релаксаційного процесу, концентраційні залежності яких показані на рис. 4 (крива 1). З рис. 4 видно, що зменшення координаційного числа призводить до зниження енергії активації α -процесу релаксації, при цьому в області $Z=2,6$ на залежності $U_a=F(Z)$ спостерігається стрибок вниз (точка перегину). Так само виявляється дисперсія модуля зсуву.

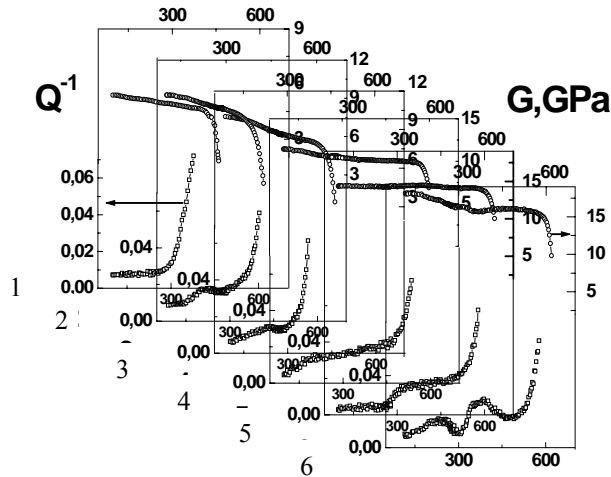


Рис. 3. Концентраційна трансформація температурних залежностей модуля зсуву G і внутрішнього тертя Q^{-1} стекол $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$ на частоті 10 мГц: 1) $As_{40}Se_{60}$; 2) $Ge_8As_{32}Se_{60}$; 3) $Ge_{16}As_{24}Se_{60}$; 4) $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$; 5) $Ge_{32}As_8Se_{60}$; 6) $Ge_{40}Se_{60}$

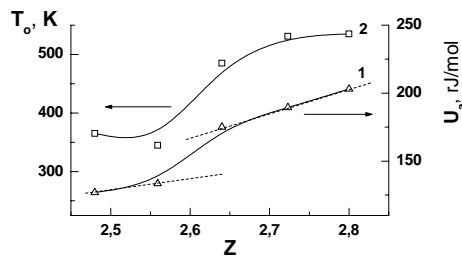


Рис. 4. Залежність температурного положення (T_0) і енергії активації (U_a) α -процесу механічної релаксації стекол $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$ від координаційного числа

Аналіз внутрішнього тертя стекол $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$ в координатах $\ln Q^{-1} = F(T^{-1})$ в області розм'якшення доводить, що залежності $\ln Q^{-1} = F(T^{-1})$ можна проєкструлювати прямими лініями з точкою зламу за температури T_0 . З рис. 4. видно, що на залежності $T_0 = F(Z)$ (крива 2) в області $Z=2,6$ також спостерігається аналогічна особливість, яка свідчить про різке зменшення жорсткості структурного каркасу скла в області цього координаційного числа. Отримані результати узгоджуються з уявленнями про існування в стеклах зон з різною структурною жорсткістю [5, 6], розташованих у певних областях зміни їх координаційного числа.

Досліджені температурні залежності внутрішнього тертя і модуля зсуву стекол $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$ на інфранизьких частотах. В області 150 – 280 К виявлено релаксаційний

процес з енергією активації 50 кДж/моль. Показано, що його виникнення може бути пов'язане з наявністю у нестехіометричних сполуках $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ дефектних атомів миш'яку. Частотно-незалежний максимум внутрішнього тертя в області температур 320–440 К може бути пов'язаний з наявністю у досліджуваних стеклах дефектних атомів германію.

Проаналізовано внутрішнє тертя стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ в рамках моделі Дебая і показано наявність його розмиття в області частотно залежного максимуму $Q^{-1}(T)$. Амплітудну залежність параметрів частотно-незалежного максимуму $Q^{-1}(T)$ проаналізовано в рамках моделі руху кінетичної частинки в періодичному потенціальному полі.

Показано, що інтенсивне зростання механічних втрат і зменшення модуля зсуву в області високих температур зумовлені розм'якшенням досліджуваних стекел. З'ясовано, що в області координаційного числа 2,6 простежений стрибок енергії активації α -процесу механічної релаксації, що може свідчити про наявність структурного переходу в цих матеріалах.

1. Tanaka K. Phys. Rev. 1989. Vol. B39. 1270 p.
2. Біланич В.С., Мельниченко Т.Д., Різак В.М. та ін. Механічна релаксація в халькогенідних стеклах Ge-As-S // Укр. фіз. журн. 2006. №1. Т. 1. С.57–61.
3. Біланич В.С. Процессы механической релаксации в стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка // Автореф. канд. дис. Ужгород. ун-та. 1993. 24 с.
4. Бартнев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 240 с.
5. Qu Tao, Georgiev D. G., Boolchand P., Micoulaut M. The intermediate phase in ternary $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$ glasses // Supercooled Liquids, Glass Transition and Bulk Metallic Glasses, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. Vol. 754. C 8.1.1.
6. Boolchand P. Intermediate phases, reversibility windows, stress-free and non-aging networks, and strong liquids // Chalcogenide Let. March 2006. Vol. 3. N 2. P. 29–31.

STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN Ge-As-Se GLASSES

S. Kikemezey, V. Onyshchak

*Uzhgorod National University, Solid State Electronics Department
Voloshyn Str., 54, 88000 Uzhgorod, Ukraine*

The process of mechanical relaxation in $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ glasses in 100 K – T_g temperature interval is investigated in infra low frequency (10^{-3} - 10^1 Hz). It is shown that concentration transformation of inner friction spectrum of this materials is caused by changing the dominating kinetic one in relax and non-relax type of dissipative processes. It is found, that changing the inner friction mechanism of $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ glasses cause jump in activation energy of α -relaxation process and local minimum of frequency factor τ_0 .

Key words: Glass, temperature, energy.

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Ge-As-Se**С. Кікемезей, В. Онишак**

*Ужгородский национальный университет
кафедра твердотельной электроники
ул. Волошина, 54, 88000 Ужгород, Украина*

Исследовано процесс механической релаксации стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ в интервале температур 100 К – Т_г на инфранизких частотах (10^{-3} – 10^{-1} Гц). Показано, что концентрационная трансформация спектров внутреннего трения этих материалов предопределена изменением доминирующей кинетической частицы в диссипативных процессах релаксационного и нерелаксационного типов. Выяснено, что изменение механизмов внутреннего трения стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ приводит к скачку энергии активации α -процесса релаксации и локального минимума частотного фактора τ_0 .

Ключевые слова: стекло, температура, энергия.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2008

Прийнята до друку 20.07.2009