

## ДОВГОТЕРМІНОВЕ ФІЗИЧНЕ СТАРІННЯ В СКЛОПОДІБНИХ СЕЛЕНІДАХ МИШ'ЯКУ

Р. Я. Головчак<sup>1</sup>, А. Коздрась<sup>2</sup>, М. В. Шпотюк<sup>3</sup>, О. Й. Шпотюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський НДІ матеріалів НВП "Карат",  
вул. Стрийська, 202, 79031, Львів, Україна

<sup>2</sup>Інститут фізики, математики та хемії технічного університету м. Ополь,  
вул. Озимська, 75, 45370, Ополь, Польща

<sup>3</sup>Національний університет "Львівська політехніка",  
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 26 жовтня 2005 р.; в остаточному вигляді — 17 квітня 2006 р.)

Ефект довготермінового старіння (~20 років) у склоподібних селенідах миш'яку досліджено методом диференціальної скануючої калориметрії. Показано, що він суттєво відрізняється від ефекту короткотермінового фізичного старіння (до 1 року) не лише за величиною (збільшення температури розм'якшення та площі ендотермічного піка в ділянці фазового переходу скло — переохолоджена рідина), але й за ділянкою спостереження. Отримані результати однозначно свідчать про відмінність у мікроструктурних механізмах коротко- та довготермінового старіння халькогенідних стекел.

**Ключові слова:** стекла халькогенідні, старіння, калориметрія.

PACS number(s): 61.43.Fs, 64.70.Pf

### I. ВСТУП

Практичне використання халькогенідних стекел (ХС) в оптоелектроніці суттєво обмежується ефектом фізичного старіння, який супроводжується неконтрольованою зміною експлуатаційних характеристик приладів на основі ХС та пов'язаний з повільною релаксацією їхньої структури до термодинамічно рівноважного стану переохолодженої рідини [1–6]. Інакше кажучи, зберігання ХС при температурі нижчій, ніж температура розм'якшення  $T_g$ , приводить до втрати надлишку конфігураційної ентропії, ентальпії чи вільного об'єму (набутих на стадії синтезу) внаслідок переходу в більш термодинамічно рівноважний стан. Цей процес супроводжується змінами в ділянці фазового переходу скло — переохолоджена рідина, які можна спостерігати за допомогою техніки диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) [2].

Традиційно фізичне старіння досліджується в свіжоприготованих ХС протягом не більш ніж одного року після синтезу [1,4,5]. Лише порівняно недавно цей ефект спостерігав Дж.-М. Сайтер (J.-M. Saiter) у склоподібних селенідах германію Ge–Se, що зберігались при нормальних умовах упродовж одного десятиріччя [2,3]. Несподівано було показано, що довготермінове фізичне старіння підсилює ендотермічний релаксаційний пік і додатково приводить до суттєвого зростання  $T_g$  (на ~50 К для деяких ХС). Ці зміни є зворотними, тобто їх можна повністю усунути нагріванням зразків до температури на 50–70 К вище  $T_g$  або так званою процедурою відновлення. Установлено, що деякі Se-збагачені ХС, внаслідок довготривалого фізичного старіння, виявляють цікавий ефект

розділення фаз, що помітний на ДСК кривих як подвійний релаксаційний пік.

У цій статті вперше запропоновано результати вивчення довготермінового фізичного старіння ХС бінарної системи As–Se, отримані з допомогою ДСК-техніки. Досліджувані зразки зберігались при нормальних умовах майже ~20 років. Виявлені зміни порівнюються з аналогічними змінами при традиційному короткотерміновому старінні [5].

### II. ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ВИМІРЮВАНЬ

Зразки склоподібного  $As_xSe_{1-x}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.5, 0.53, 0.55$  та  $0.6$ ) отримано в 1985 році стандартним методом охолодження розплаву вихідних елементів високої чистоти. Аморфність свіжоприготованих ХС перевірено візуально за характерним раковиноподібним зломом, даними рентгенівської дифракції та ІЧ-мікроскопії. Перед калориметричними вимірюваннями кожен зразок зберігали в темряві при нормальних умовах близько двох десятиріч.

ДСК-вимірювання проведено з використанням мікрокалориметра NETZSCH 404/4, попередньо відкаліброваного з допомогою стандартних калібрантів. ДСК-криві отримано в атмосфері навколишнього середовища при швидкості нагрівання 5 К/хв. У кожному випадку проведено три незалежні ДСК-вимірювання для усереднення та перевірки відтвореності одержаних результатів.

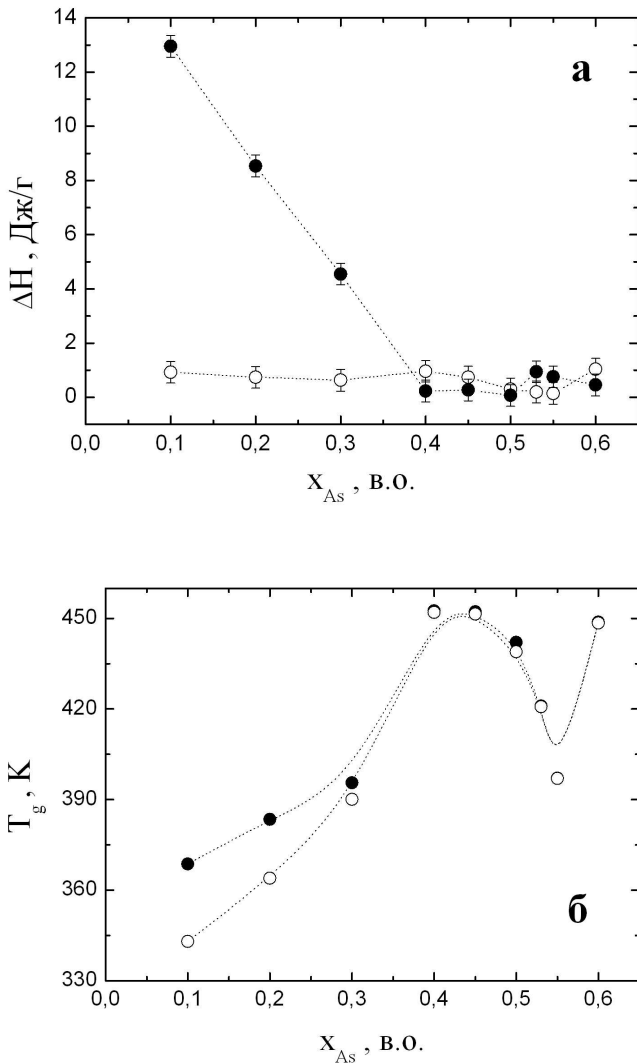


Рис. 1. Залежність від складу ентальпії релаксації  $\Delta H$  (а) та температури розм'якшення  $T_g$  (б) для відновлених (білі точки) та зістарених протягом 20 років (чорні точки) зразків  $As_xSe_{1-x}$ .

### III. ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані в результаті вимірювань дані показують, що процедура відновлення зразків  $As_xSe_{1-x}$  приводить до збігу їх ДСК-рефлексів із ДСК-рефлексами свіжоприготованого скла. Інтенсивні ендотермічні піки в ділянці фазового переходу скло — переохолоджена рідина, які спостерігались для двадцятирічних зразків  $As_{0.1}Se_{0.9}$ ,  $As_{0.2}Se_{0.8}$  і  $As_{0.3}Se_{0.7}$ , суттєво зменшуються після процедури відновлення. Отже, на основі цих даних можна зробити висновок, що поява різких ендотермічних піків у зразках ХС після 20 років зберігання в нормальних умовах пов'язана з релаксацією їх ентальпії, тобто з ефектом природного фізичного старіння, причому площа  $A$  під цими піками прямо пропорційна до втрат ентальпії  $\Delta H$  [1,2].

Залежність  $\Delta H$  та  $T_g$  (визначене як температура початку фазового переходу на ДСК-кривій) від складу для зістарених та відновлених зразків  $As_xSe_{1-x}$  наведено на рис. 1а та 1б відповідно. Як видно з цих залежностей, у всіх зразках ХС з  $x \leq 0.3$  спостерігається суттєвий ефект довготермінового фізичного старіння, який практично повністю зникає в зразках із  $x \geq 0.4$ . Лише слабка тенденція до старіння проявляється в зразках  $As_xSe_{1-x}$  з  $x > 0.5$ .

Ці результати суперечать відомим дослідженням ефекту традиційного короткотермінового фізичного старіння в ХС цієї системи [5]. Передусім, при довготерміновому фізичному старінні спостерігається набагато більше зростання температури розм'якшення та площі ендотермічного піка в ділянці фазового переходу скло — переохолоджена рідина. Втрата ентальпії  $\Delta H$  в  $As_{0.1}Se_{0.9}$ , наприклад, досягає 12 Дж/г при збільшенні  $T_g$  більш ніж на 25 К (див. рис. 1б). Відповідні значення для  $As_{0.2}Se_{0.8}$  та  $As_{0.3}Se_{0.7}$  становлять 8 і 4 Дж/г для  $\Delta H$  та 20 і 5 К для  $\Delta T_g$ .

Друга та суттєвіша відмінність стосується ділянки спостереження ефекту довготермінового фізичного старіння. Раніше для об'ємних  $As_xSe_{1-x}$  ХС на основі даних температурно-модульованої ДСК було встановлено так зване вікно реверсивності  $0.29 < x < 0.37$  — ділянку зони склоутворення, у межах якої ці ХС не піддаються фізичному старінню протягом кількох (не більше одного року) місяців їх зберігання в нормальних умовах [5]. Вікно реверсивності пов'язують з існуванням проміжної фази, для якої число обмежень Лагранжа  $n_c$  на один атом матриці скла дорівнює оптимальному значенню 3 [4,5,7,8]. Якщо  $n_c < 3$  ( $x < 0.29$ ), то відповідний склоутворювальний каркас вважається недокоординованим (так звані “floppy” ХС), а якщо  $n_c > 3$  ( $x > 0.37$ ) — перекоординованим (так звані “stressed-rigid” ХС). Стекла, які потрапляють в першу зону, характеризуються суттєвим фізичним старінням уже при нормальних умовах, процеси ж старіння ХС з другої зони ефективно відбуваються при жорсткіших умовах (підвищена температура, зовнішні впливи тощо). Щоб пояснити відсутність будь-яких процесів старіння в проміжній фазі ( $n_c = 3$ ,  $0.29 < x < 0.37$ ), необхідно ввести структурну одиницю на основі чотирикоординованого As — квазітетраедр  $Se=As(Se_{1/2})_3$  з  $n_c = 3$  [5]. Однак експериментальне підтвердження існування такої структурної одиниці отримане лише для халькогенідів фосфору зі стехіометрією кристалічного аналога  $P_2S(Se)_5$ . Щодо селенідів миш'яку немає прямих експериментальних доказів, оскільки відома лише одна кристалічна форма  $As_2Se_3$  [1,9]. Крім того, нещодавні ЯМР-дослідження  $As_xSe_{1-x}$  в рідкому та твердому станах більше свідчать на користь так званої ланцюгової моделі, яка враховує лише прості ковалентні хемічні зв'язки в матриці скла без структурних одиниць із подвійними зв'язками [10,11].

Отже, можна зробити висновок, що вікно реверсивності в  $As_xSe_{1-x}$  існує лише для короткотермінового фізичного старіння, що має в своїй основі принципово інший мікροструктурний механізм, ніж довготерміно-

ве старіння. Наші дослідження показали, що після 20 років зберігання зразків у нормальних умовах вікна реверсивності збігається в одну точку поблизу  $x = 0.4$ , де  $As_xSe_{1-x}$  досягає структури з оптимальною координацією ( $n_c = 3$ ), що включає безпосередньо зв'язані  $AsSe_{3/2}$ -піраміди.

Згадану відмінність в  $As_xSe_{1-x}$  можна пояснити в межах ланцюгової моделі [11] різницею в мікроструктурних механізмах коротко- та довготермінового фізичного старіння. У цій моделі покладається, що атоми As, які формують піраміди  $AsSe_3$ , є рівномірно розподіленими по матриці скла, а ланцюги Se зв'язують ці піраміди. Середня кількість атомів Se між двома пірамідами залежить лише від складу ХС: чим більший вміст Se, тим довші селенові ланцюги.

У межах цієї моделі можна припустити, що короткотермінове фізичне старіння пов'язане з елементарними релаксаційними процесами в структурних одиницях із Se (ланцюгах чи кільцях), оскільки воно добре спостерігається тільки в Se-збагачених складах ХС. Ці елементарні релаксаційні процеси можна ототожнити зі зміною положення атомів Se всередині полімерного ланцюга в межах метастабільних станів, що описуються двояким потенціалом [1,12]. Очевидно, що для формування найкоротшого селенового фрагмента (або комірки  $-Se-Se-Se-$  в термінології Дж.-М. Сайтера [2]), у якому середній атом зможе займати різні метастабільні стани, потрібно щонайменше три атоми Se. Згідно з ланцюговою моделлю, такі селенові комірки повинні повністю зникнути при  $x > 0.25$ . Тобто, починаючи зі структури  $As_{0.25}Se_{0.75}$ , яка повністю складається з поєднаних між собою спільним кутом  $AsSe_3$ -пірамід, елементарні релаксаційні зміщення атомів Se повинні повністю зникнути також. На наш погляд, саме з цим і пов'язане спостереження нижньої композиційної границі вікна реверсивності

біля  $x \approx 0.29$  [4,5].

Насправді ж зв'язана зі старінням релаксація в ХС не вичерпується лише цими швидкими елементарними актами. Вона може продовжуватись за рахунок складніших структурних перетворень, приводячи, врешті, до ущільнення атомної структури. Ці процеси можуть проходити повільніше і спричиняти ефект довготермінового фізичного старіння в ХС.

Трикоординовані атоми As блокують рухливість структурних одиниць у ХС, зв'язуючи їх між собою. Незначний ефект довготермінового старіння, що спостерігається в As-збагачених складах  $As_xSe_{1-x}$  при  $x > 0.4$ , має зовсім іншу природу. Ми допускаємо (аналогічно, як у [4,5]), що в цих ХС старіння проявляється через процеси масопереносу при розділенні фаз і залежать від наявності перекоординованих фрагментів різного типу в їхній склоподібній матриці.

#### IV. ВИСНОВОК

Довготермінове фізичне старіння в  $As_xSe_{1-x}$  приводить до суттєвого збільшення площі ендотермічного піка  $A$  в ділянці фазового переходу скло-переохолоджена рідина та значення температури розм'якшення  $T_g$ . Ці процеси суттєво залежать від складу скла і є характерними лише для Se-збагачених ХС з  $x < 0.4$ . Отримані результати задовільно пояснюються в межах ланцюгової моделі різним мікроструктурним походженням коротко- та довготермінового фізичного старіння. Останнє приводить до виродження вікна реверсивності, стягуючи його в одну точку поблизу  $x = 0.4$ . Скло  $As_{0.4}Se_{0.6}$  характеризується оптимальнокоординованою ( $n_c = 3$ ) структурою, утвореною з безпосередньо зв'язаних спільним кутом  $AsSe_{3/2}$ -пірамід.

- 
- [1] А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1986).
- [2] J. M. Saiter, J. Optoelectron. Adv. Mater. **3**, 685 (2001).
- [3] J. M. Saiter, M. Arnoult, J. Grenet, Physica B **355**, 370 (2005).
- [4] S. Chakraborty, D. G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micoulaut, J. Phys.: Condens. Matter **17**, L1 (2005).
- [5] D. G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micoulaut, Phys. Rev. B **62**, R9228 (2000).
- [6] A. D. Drozdov, Comp. Mat. Sci. **15**, 422 (1999).
- [7] M. F. Thorpe, J. Non-Cryst. Solids **57**, 355 (1983).
- [8] J. C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids **34**, 153 (1979).
- [9] З. У. Борисова, *Халькогенидные полупроводниковые стекла* (Издательство Ленинградского университета, Ленинград, 1983).
- [10] C. Rosenhahn, S. E. Hayes, B. Rosenhahn, H. Eckert, J. Non-Cryst. Solids **284**, 1 (2001).
- [11] B. Bureau, J. Troles, M. LeFloch, F. Smektala, G. Silly, J. Lucas, Solid State Sci. **5**, 219 (2003).
- [12] M. I. Klinger, Rus. Usp. Fiz. Nauk **146**, №1, 131 (1985).

**LONG-TERM PHYSICAL AGEING IN VITREOUS ARSENIC SELENIDES**

R. Ya. Golovchak<sup>1</sup>, A. Kozdras<sup>2</sup>, M. V. Shpotyuk<sup>3</sup>, O. I. Shpotyuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Lviv Scientific Research Institute of Materials of SRC "Carat",  
202, Stryjska St., Lviv, UA-79031, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Physics, Mathematics and Chemistry of Opole Technical University,  
75, Ozimska St., Opole, PL-45370, Poland*

<sup>3</sup>*Lviv National Polytechnic University  
12, Bandery St., Lviv, UA-79013, Ukraine*

Effects of long-term physical aging (~20 years) studied in vitreous arsenic selenides using differential scanning calorimetry are compared with conventional short-term physical aging (up to 1 year). It is shown that these effects differ not only by their amplitudes (increase in glass transition temperature and endothermic peak area near the glass transition), but also by compositional dependences. These results clearly testify in a favour of a sufficient difference in microstructural origin for short- and long-term physical aging in chalcogenide glasses.