

УДК 661.1, 537.213

PACS: 62.40.+i.

DOI: 10.24144/2415-8038.2016.40.8-12

Б.В. Біланич<sup>1</sup>, К. Flachbart<sup>2</sup>, А. Jurikova<sup>2</sup>, К. Csach<sup>2</sup>, В.М. Пізак<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

<sup>2</sup>Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Kosice, Slovak Republic

e-mail: [bvbilanych@gmail.com](mailto:bvbilanych@gmail.com)

## ВНУТРІШНЄ ТЕРТЯ В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКЛАХ СИСТЕМИ Ge-As-Se В ОБЛАСТІ СКЛУВАННЯ

Досліджено процеси механічної релаксації в халькогенідних стеклах системи Ge-As-Se у області температури склування. Виявлений максимум внутрішнього тертя та значне зменшення модуля зсуву класифіковані як  $\alpha$ -процес релаксації структури стекло, який обумовлений повним розморожуванням рухливості їх структурних елементів.

**Ключові слова:** внутрішнє тертя, халькогенідні стекла, Ge-As-Se.

### Вступ

Серед широкого класу кінетичних явищ, що визначають фізико-технічні характеристики пристроїв на основі некристалічних напівпровідників, зокрема, халькогенідних стекло, важливе місце займають релаксаційні процеси. Встановлення повного спектру таких процесів, ідентифікація і визначення їх механізмів для певного класу матеріалів представляє як фундаментальний, так і прикладний інтерес. Зокрема, повний релаксаційний спектр визначає межі деформаційних (релаксаційних) станів полімерів і стекло [1].

Активация релаксаційних процесів у стеклах проявляється на температурних і частотних залежностях їх дисипативних параметрів. Для вивчення таких процесів ефективними є методи динамічного механічного аналізу [2]. При дослідженні дисипації енергії зовнішнього механічного поля в області релаксаційних переходів на температурних залежностях внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  спостерігається максимум, який супроводжується зменшенням модуля зсуву  $G$  на залежностях  $G(T)$ . У відповідності з параметрами релаксаційного процесу - енергії активації  $U$  і частотного фактору  $\tau_0$  - максимумами  $Q^{-1}$  і стрибки  $G$  будуть з різною швидкістю зміщуватися по осі температур при зміні частоти зовнішнього впливу [3]. При цьому

релаксаційні ефекти (максимуми  $Q^{-1}(T)$  і стрибки  $G(T)$ ), що відповідають різним релаксаційним процесам, у деякому інтервалі температур і частот можуть зближуватися і накладатися один на одного, а також змінювати черговість своєї появи в температурно-частотному діапазоні.

Метою даної роботи було виявлення та встановлення механізмів релаксаційних переходів у халькогенідних стеклах  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$  на основі досліджень температурних залежностей внутрішнього тертя, модуля зсуву у широкому інтервалі температур на інфранізьких частотах.

### Методика експерименту

Стекла системи Ge-As-Se синтезували з елементарних речовин - миш'яку марки ОСЧ, селену ОСЧ і германію марки В5. Синтез проводився в кварцових ампулах: спочатку проводився нагрів до  $650^\circ\text{C}$  з витримкою протягом 6 годин, потім температуру піднімали до  $820^\circ\text{C}$ . Після тривалої гомогенізації ампули охолоджували на повітрі. Скловидний стан отриманих зразків був підтверджений методом рентгенофазового аналізу. Температури склування стекло ( $T_g$ ) визначали методом ДТА.

Вимірювання внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  і модуля зсуву  $G$  проводилися в режимі

квазістатичних механічних навантажень методом крутильних коливань з допомогою автоматизованої вимірювальної системи на основі крутильного маятника оберненого типу. Визначення  $Q^{-1}$  і  $G$  на інфранизьких ( $f = 10^{-3} \div 10^{-1}$  Гц) частотах в інтервалі температур 100 К –  $T_g$  ( $T_g$  – температура склування) проводили із еліптичних петель механічного гістерезису [4]. Петлі гістерезису отримували при створенні в зразку періодичних деформацій  $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ , де  $\varepsilon$  - деформація в момент часу  $t$ ,  $\varepsilon_0$  - максимальна деформація,  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$ -частота коливань. При цьому механічна напружка в зразку змінювалася з часом  $\sigma = \sigma_0(\sin \omega t + \delta)$ ,  $\delta$  - кут зсуву між  $\varepsilon$  та  $\sigma$ .

Цей вираз можна записати:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t)$$

де  $E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$ ,  $E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$ ,  $E'$  і  $E''$  -

дійсна і уявна частини комплексного динамічного модуля Юнга. Аналогічні співвідношення можна записати і для комплексного модуля зсуву  $G^* = G' + iG''$ . Тангенс кута механічних втрат  $\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{G''}{G'}$ . З відповідних параметрів петлі гістерезису визначали числові значення  $Q^{-1}$  і  $G$  за формулами:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \delta}{\sqrt{1 - \sin^2 \delta}}, \quad \sin \delta = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon_m}$$

$G = A * \frac{M_{кр.м}}{\varepsilon_m}$ , де  $\Delta \varepsilon$  - залишкова

деформація в момент часу  $M_{кр} = 0$ ,  $\varepsilon_m$  - максимальне значення деформації,  $M_{кр.м}$  - максимальне значення крутильного моменту,  $A$  - коефіцієнт, який визначається геометричними параметрами досліджуваного зразка. Величини  $Q^{-1}(T)$  і

$G(T)$  вимірювали в процесі нагріву стекл з постійною швидкістю  $V_{нагр.} = 37.5$  К/год.

Зразки для вимірювань  $Q^{-1}$  і  $G$  вирізали із масивних скловидних злитків, шліфували і полірували до розмірів паралелепіпеда  $2 \times 2 \times 20$  мм<sup>3</sup>.

### Результати та їх обговорення

На рис.1. наведені залежності  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  для стекл системи Ge-As-Se різних хімічних складів, для яких середнє координаційне число  $Z$  змінюється від 2,12 до 2,80. У досліджених стеклах в області високих температур (поблизу  $T_g$ ) механічні втрати зростають. На залежностях  $Q^{-1}(T)$  спостерігаються максимуми внутрішнього тертя різної величини. В температурній області цих максимумів проходить відповідний стрибок вниз модуля зсуву  $G$  на величину  $\Delta G$  (Рис.1.а).

При зростанні частоти деформування температура максимуму на залежності  $Q^{-1}(T)$  в інтервалах  $T > T_g$  підвищується. Це явище вказує на релаксаційну природу механічних втрат у досліджених стеклах [5]. Виникнення максимуму на залежності  $Q^{-1}(T)$  обумовлено резонансним поглинанням енергії зовнішнього механічного поля певними структурними одиницями (кінетичними частками), рухливість яких термічно активується в даному температурному діапазоні. Умова виникнення максимуму на залежності  $Q^{-1}(T)$  [1]:  $\omega \tau = 1$  ( $\omega = 2\pi f$ ,  $\omega$ -циклічна частота,  $f$ -частота деформування зразка). Час релаксації  $\tau$  таких частинок змінюється в залежності від температури за законом:  $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$  [1], де  $\tau_0$  і  $U$  – параметри релаксаційного процесу (граничний час релаксації і енергія активації відповідно),  $k$  - постійна Больцмана.

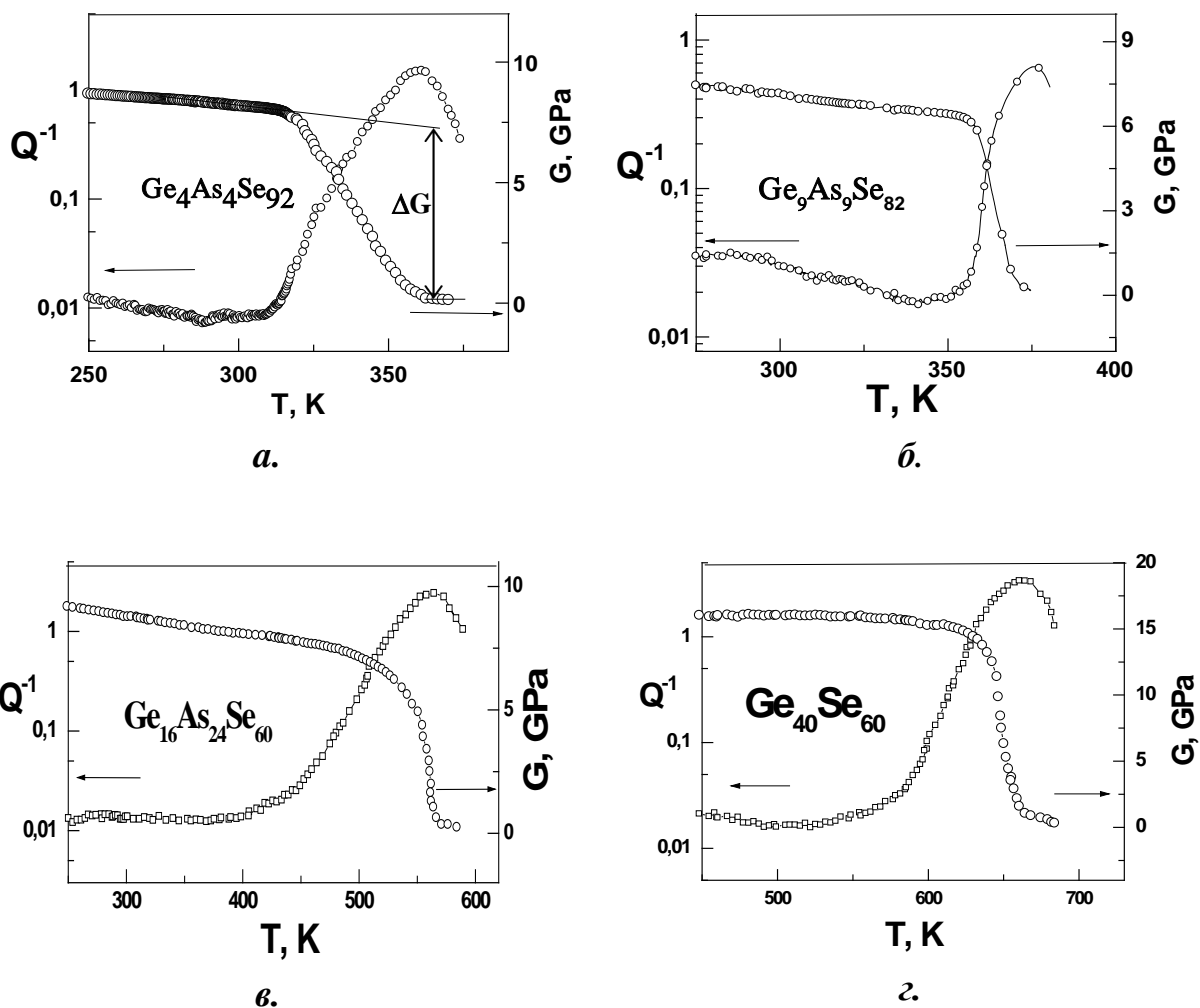


Рис.1. Температурні залежності внутрішнього тертя і модуля зсуву стекл системи Ge-As-Se на частоті 10 мГц.

Для визначення  $\tau_0$  і  $U$ , залежності температур максимумів внутрішнього тертя  $T_m$  від частоти деформування  $f$  у координатах “ $\ln f - T_m^{-1}$ ” були

Дисипативний процес досліджених стекл системи Ge-As-Se в області  $T_g$  має такі ж особливості як і аналогічний процес, який проявляється в стеклах системи As-

	склад	Z	$T_g$ , K	$T_m$ , K; ( $f=10$ mHz, $\varepsilon=2 \times 10^{-5}$ )	$U_\beta$ , kJ/mol	$-\lg \tau_0$ ( $\beta$ )	$T_\alpha$ , K; ( $f=10$ mHz, $\varepsilon=2 \times 10^{-5}$ )	$U_\alpha$ , kJ/mol	$-\lg \tau_0$ ( $\alpha$ )
1.	$Ge_4As_4Se_2$	2,12	351	228	56	12	360	152	23
2.	$Ge_9As_9Se_{82}$	2,27	395	227	47	10	375	140	21
3.	$Ge_{16}As_{24}Se_{60}$	2,56	543	234	56	11	568	160	19
4.	$Ge_{40}Se_{60}$	2,80	618	245	75	15	663	203	17

апроксимовані прямими лініями. Енергію активації  $U$  знаходили з тангенса кута нахилу прямої  $\ln f = F(T_m^{-1})$  до осі  $T_m^{-1}$ , а граничний час релаксації  $\tau_0$  - з перетину цієї прямої з віссю ординат. Параметри релаксаційних процесів наведено у таблиці.

Se [6].

Даний релаксаційний процес обумовлений повним розморожуванням рухливості структурної сітки стекл і є аналогічним до основного релаксаційного процесу полімерів -  $\alpha$ -процесу механічної релаксації.

У температурній області максимуму внутрішнього тертя стекол системи Ge-As-Se спостерігаються також аномалії теплофізичних властивостей [7]. Це вказує на кореляцію теплової та механічної релаксації досліджених стекол.

**Висновки.** Встановлено, що у спектрі внутрішнього тертя стекол системи Ge-As-

Se в інтервалі температури склування спостерігається максимум  $Q^{-1}(T)$  та значне зменшення модуля зсуву  $G(T)$ , які обумовлені термічною активацією рухливості структурних одиниць та повним розморожуванням структурної рухливості вказаних стекол в інтервалі  $T > T_g$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. “Релаксационные процессы в стеклообразных системах”. - Новосибирск: Наука, 1986.
2. Головин С.А., Паль-Валь П.П., Мозговой А.В. “Современные проблемы механической спектроскопии”. //Успехи физ. мет. 2013, т. 14, сс. 259–271.
3. “Физическая акустика”./ Под.ред У. Мэзона.—М.:Мир, 1969.— Т.3, Ч. А.
4. Біланич В.С., “Дослідження релаксаційних процесів у халькогенідних скловидних напівпровідниках методом внутрішнього тертя”. //Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 26. – 2009, с.10-17.
5. Travasso F., Amico P., Bosi L., Cottone F., Dari A., Gammaitoni L., Vocca N., Marchesoni F. “Low-frequency internal friction in silica glass”. //EPL, 80 (2007) 50008:p1- 50008:p5.
6. Біланич В.С., Горват А.А., “Высокотемпературный релаксационный переход в халькогенидах мышьяка”. // Физ. и хим. стекла **24**, 825 (1998).
7. Bilanych V.S., Onyshchak V.B., Rizak I.M., Csach K., Flachbart K., Rizak V.M. “Investigation of thermal properties of the Ge–As–Se glasses by differential scanning calorimetry with heat flow harmonic modulation”. //Journal of Non-Crystalline Solids. 2013, V.366, pp.48–53.

Б.В. Біланич<sup>1</sup>, К. Flachbart<sup>2</sup>, А. Jurikova<sup>2</sup>, К. Csach<sup>2</sup>, В.М. Ризак<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

<sup>2</sup>Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Kosice, Slovak Republic

## ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Ge-As-Se В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

Исследованы процессы механической релаксации в халькогенидных стеклах системы Ge-As-Se в области стеклования. Обнаруженный максимум внутреннего трения и значительное уменьшение модуля сдвига классифицированы как  $\alpha$ -процесс релаксации структуры, который обусловлен полным размораживанием подвижности их структурных элементов.

**Ключевые слова:** внутреннее трение, халькогенидные стекла, Ge-As-Se.

B.V. Bilanych<sup>1</sup>, K. Flachbart<sup>2</sup>, A. Jurikova<sup>2</sup>, K. Csach<sup>2</sup>, V.M. Rizak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

<sup>2</sup>Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Kosice, Slovak Republic

## INTERNAL FRICTION IN CHALCOGENIDE GLASSES Ge-As-Se SYSTEM IN GLASS TRANSITION REGION

*Purpose.* The purpose of this work is detecting and determine of mechanisms of relaxation transitions in chalcogenide glasses Ge-As-Se system based on research of temperature dependences of internal friction, shear modulus over a wide temperature range on infralow frequencies.

*Methods.* The temperature dependences of the internal friction and the shear modulus for glasses in the Ge-As-Se system at infralow frequencies of forced torsional vibrations were measured by torsional pendulum method.

*Results.* For all the glasses under investigation, the mechanical losses rapidly increase and, simultaneously, the shear modulus decreases in the range of the glass transition temperature  $T_g$ . With an increase in the strain frequency, these effects shift toward the high-temperature range, which indicate that the intensive relaxation process proceeds in this temperature range. The parameters  $U_\alpha$  and  $\tau_0$  of this relaxation process were determined from the frequency shift in the hightemperature branch  $Q^{-1}(T)$ .

*Conclusions.* An increase in the internal friction and the mechanical compliance of glasses in the Ge-As-Se system in the range of the glass transition temperature  $T_g$  is caused by the activation of the  $\alpha$  relaxation process. At  $Z=2.6$ , the activation energy of this process increases considerably as a result of the change in the kinetic structural unit responsible for the relaxation process under consideration.  $\alpha$  relaxation process occurs as a result of the full defreezing of the mobility of glass structure in  $T_g$  region.

**Keywords:** internal friction, chalcogenide glasses, Ge-As-Se.

### REFERENCES

1. Bartenev, G.M., Sanditov, D.S.,(1986) "Relaxations Processes in Vitreous System" [Relaksacionnye process v stekloobraznykh sistemakh] Nauka, Novosibirsk, 286 p.
2. Golovin, C.A., Pal-Val, P.P., Mozgovoy, A.V., (2013) "Modern problems of mechanical spectroscopy" [Sovremennye problemy mekhanicheskoy spectroscopii]. Usp. Fiz. Met.,V.14, pp. 259-271 .
3. "Physical Acoustics: Principles and Methods," Ed. By W. P. Mason (Academic, New York, 1965; Mir, Moscow, 1969), Vol. 3, Part A. Ч. А.
4. Bilanych, V.S. (2009) "Investigation of relaxation processes in glassy chalcogenide semiconductors by internal friction metod" [Doslidzhennja relaksacijnykh procesiv u chalcogenidnykh sklovydnykh napivprovidntkahc]. Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 26, pp. 10-17.
5. Travasso F., Amico P., Bosi L., Cottone F., Dari A., Gammaitoni L., Vocca H., Marchesoni F. (2007) "Low-frequency internal friction in silica glass". EPL, 80 50008:p1- 50008:p5.
6. Bilanych, V.S., Gorvat A.A. (1998) "High-temperature relaxation transition in arsenic chalcogenides". [Vysokotemperaturnyj relaksacionnyj perekhod v chalkogenidakh mys'jaka] Glass Phys. Chem. [Fiz. Khim. Stekla] 24 (6), pp. pp.825-828.
7. Bilanych V.S., Onyshchak V.B., Rizak I.M., Csach K., Flachbart K., Rizak V.M. "Investigation of thermal properties of the Ge-As-Se glasses by differential scanning calorimetry with heat flow harmonic modulation". Journal of Non-Crystalline Solids. 2013, V.366, pp.48-53.

Стаття надійшла до редакції 25.10.16