

# РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В СКЛАХ СИСТЕМИ Ge-As-Se

В.С. Біланич<sup>1</sup>, В.Б. Онищак<sup>1</sup>, І.І. Макауз<sup>1</sup>,

В.М. Різак<sup>1</sup>, І.М. Різак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет 88000, Ужгород, вул. А.Волошина, 52

<sup>2</sup>Дніпропетровський національний університет, Дніпропетровськ, пров. Науковий, 5

[bilanych@univ.uzhgorod.ua](mailto:bilanych@univ.uzhgorod.ua)

Наведені результати досліджень релаксаційних явищ в склах  $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$  методом вимірювання внутрішнього тертя і модуля зсуву на інфранизьких частотах (в інтервалі 5 мГц – 50 мГц). В області температур 100 К – 400 К виявлені максимуми внутрішнього тертя як релаксаційного так і нерелаксаційного типів. Визначені параметри високотемпературного  $\alpha$ -процесу релаксації. В області  $Z=2.6$  стрибок енергії активації  $\alpha$ -процесу релаксації свідчить про зміну жорсткості структурного каркасу стекел  $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ .

## Вступ

Дослідження дисипативних процесів у некристалічних напівпровідниках дозволяє виявити процеси розморожування їх структурної рухливості, які визначаються як повним набором релаксаційних переходів, так і станом та конфігурацією дефектної підсистеми. В 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 подавлення низькотемпературного релаксаційного піка і виникнення частотно незалежного максимуму  $Q^{-1}(T)$ , обумовленого активацією рухливості надлишкових атомів Ge. Враховуючи те, що термічна активація рухливості структурних елементів в склах є причиною виникнення релаксаційних процесів, представляють інтерес дослідження та виявлення закономірностей трансформації релаксаційного спектру ізоструктурних систем з можливими однотипними дефектами.

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

## Методика вимірювання

Вимірювання внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  і модуля зсуву  $G$  стекел  $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$  на частотах  $10^{-3} - 10^{-1}$  Гц в широкому інтервалі температур проводились з допомогою автоматизованого вимірювального комплексу на базі крутильного маятника оберненого типу в режимі квазістатичних навантажень [3]. Схема деформування зразка представлена на рис.1.

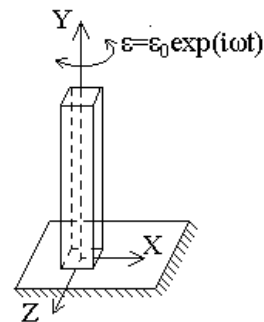


Рис.1. Схема деформування зразка при вимірюванні внутрішнього тертя

Для визначення числових значень  $Q^{-1}$  і  $G$  в пам'ять комп'ютера записувалися криві  $\varepsilon = F(M_{кр})$ , які для стекел мали форму еліпса ( $M_{кр}$  – гармонічно змінний крутильний момент під дією якого деформувався зразок,  $\varepsilon$  – його відносна деформація).

Вигляд гістерезисних кривих та візуалізація експерименту в режимі реального часу наведено на рис.2.

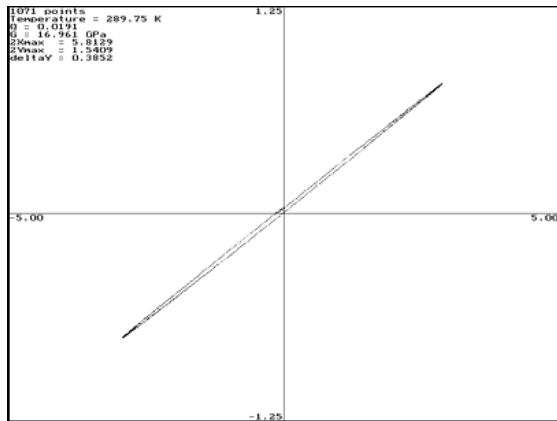


Рис.2. Типова петля механічного гістерезису стекел  $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$

З отриманих еліптичних петель механічного гістерезису розраховувалися  $Q^{-1}$  і  $G$  за формулами:

$$Q^{-1} = \text{tg} \delta = \frac{\sin \delta}{\sqrt{1 - \sin^2 \delta}}, \quad G = A \cdot \frac{M_{кр.м}}{\varepsilon_m},$$

$$\sin \delta = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon_m}; \quad (1)$$

де  $\Delta \varepsilon$  - залишкова деформація в момент часу, коли  $M_{кр} = 0$ ;  $\varepsilon_m$  – максимальне значення деформації;  $M_{кр.м}$  – максимальне значення крутильного моменту;  $A$  – коефіцієнт, який визначається геометричними параметрами досліджуваного зразка. Температурні залежності  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  отримували в режимі нагріву з постійною швидкістю  $v_n = 37,5$  К/год.

Стекла системи Ge-As-Se були одержані із елементарних речовин: миш'яку марки „ОСЧ”, селену „ОСЧ” та германію марки В5. Синтез проводили в кварцових ампулах. Спочатку проводився нагрів до  $650$  °С, ампули витримувалися 6 годин.

Потім температуру повільно піднімали до  $820$  °С. Після тривалої гомогенізації скла загартовувались на повітрі. Скловидний стан отриманих сплавів підтверджувався методом рентгеноструктурного аналізу.

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

Для визначення температурних інтервалів можливих релаксаційних процесів вимірювання залежностей  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  проводилося на одній частоті, а для встановлення закономірностей і параметрів цих процесів вимірювання вказаних залежностей проводилися на декількох частотах одночасно за один цикл нагріву. Для управління частотою була використана процедура зміни параметрів функціонального генератора по КСК (канал спільного користування) через порт принтера.

### Результати досліджень та їх обговорення

На рис.3. наведені температурні залежності внутрішнього тертя стекел  $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$  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 видно, що на кривих  $Q^{-1}(T)$  проявляються дисипативні процеси у вигляді максимумів внутрішнього тертя в областях температур  $200\text{К} - 400\text{К}$ , а також у вигляді різкого зростання  $Q^{-1}$  в області  $T_g$ .

З рис. 3 видно, що зміна хімічного складу стекел призводить до зміни параметрів дисипативних процесів, відбувається також зсув спектру внутрішнього тертя по шкалі температур та зміна його форми.

В області низьких температур на залежностях  $Q^{-1}(T)$  проявляються максимумами в інтервалах  $180\text{К}-300\text{К}$  (в стеклах 2-6) і  $350\text{К}-400\text{К}$  (в склі 6). Найбільш чітко вони виділяються у склі  $Ge_{40}Se_{60}$ .

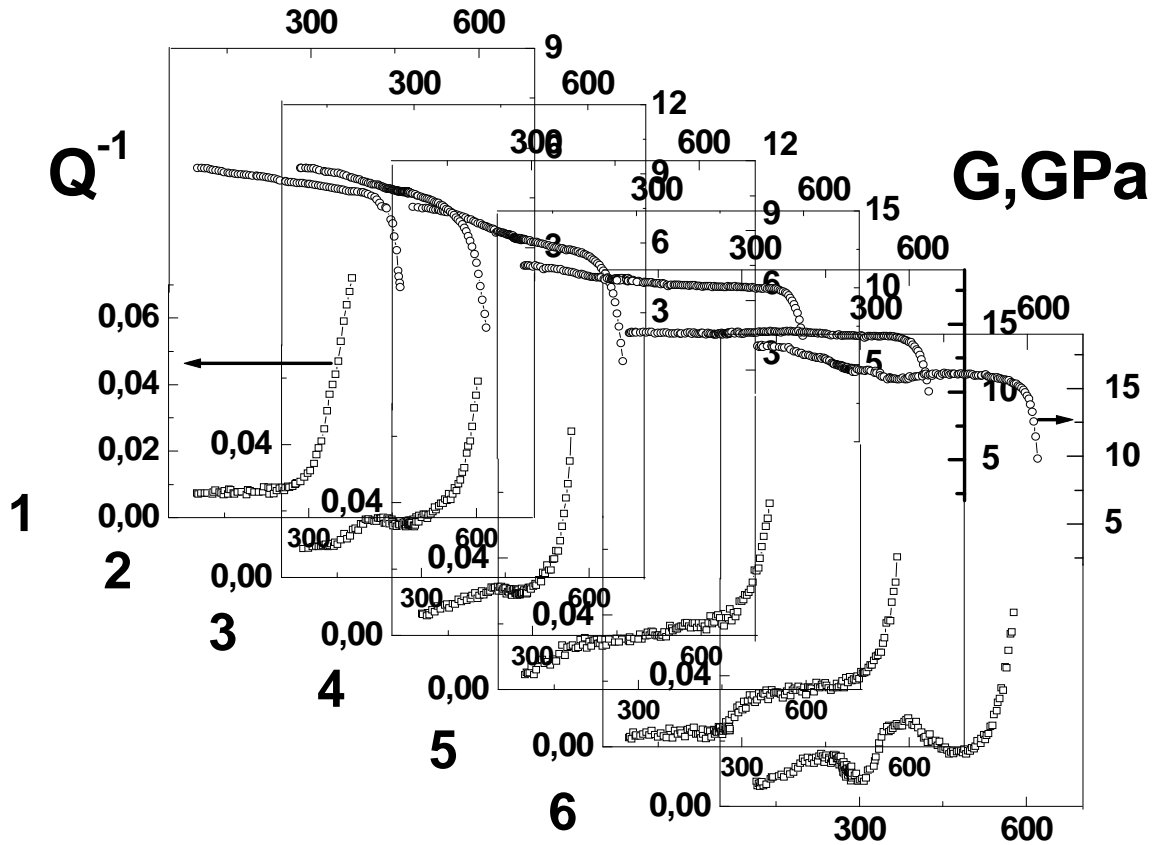


Рис. 3. Температурні залежності внутрішнього тертя  $Q^{-1}$  стекел  $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$  на частоті 10 МГц і амплітуді коливань  $2 \times 10^{-5}$ :  
 1.  $As_{40}Se_{60}$ ; 2.  $Ge_8As_{32}Se_{60}$ ; 3.  $Ge_{16}As_{24}Se_{60}$ ; 4.  $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$ ; 5.  $Ge_{32}As_8Se_{60}$ ; 6.  $Ge_{40}Se_{60}$ .

На рис.4 представлені залежності  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  скла  $Ge_{40}Se_{60}$  на різних частотах деформування. При  $f=0.01$  Гц у даному зразку спостерігаються максимуми при  $T_{M1}=240$  К,  $T_{M2}=370$  К. На залежностях  $G(T)$  спостерігається спад модуля зсуву, форма якого аналогічна до зміни пружних модулів при релаксацийних процесах. Зменшення частоти деформування в області 0.05 Гц – 0.005 Гц призводить до пониження  $T_{M1}$  від 245 К до 220 К. Це вказує на його релаксацийну природу. Аналогічною є поведінка максимуму  $Q^{-1}(T)$  в області 180 К-300 К в стеклах 2-5.

Для визначення енергії активації релаксацийного процесу в склах  $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$  в області температур 180 К- 300 К були побудовані залежності температури  $T_{M1}$  від частоти деформування  $f$  в координатах  $\ln(f) - T_{M1}^{-1}$ . Ці залежності добре екстраполюються прямими лініями. За кутом її нахилу до осі  $T_{M1}^{-1}$  була визначена енергія активації  $E$ , яка

становить близько 50 кДж/моль і слабо залежить від хімічного складу скла.

Для аналізу особливостей цього релаксацийного процесу була використана модель дебаєвського релаксатора, в рамках якої внутрішнє тертя описується залежністю [4]:

$$Q^{-1} = Q_m^{-1} \frac{2\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad (2)$$

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

$$Q^{-1}(T) = Q_m^{-1} \frac{2 \exp \frac{E}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)}{1 + \exp \frac{2E}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)} \quad (3)$$

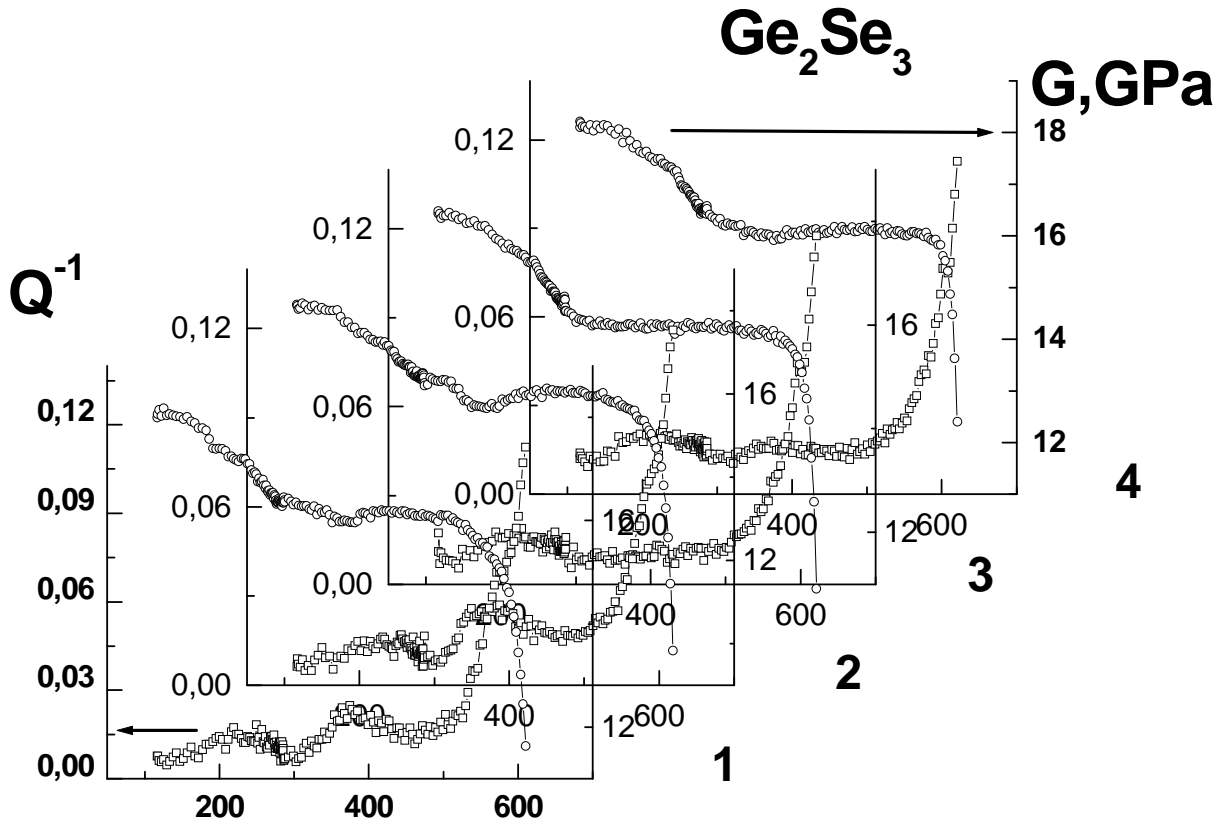


Рис.4. Температурні залежності внутрішнього тертя і модуля зсуву скла  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  на різних частотах: 1 – 5 МГц, 2 – 10 МГц, 3 – 30 МГц, 4 – 50 МГц.

були розраховані дебаєвські максимуми внутрішнього тертя для даного релаксаційного процесу. Розраховані залежності  $Q^{-1}(T)$  виявилися дещо ширшими ніж отримані експериментальні залежності, що свідчить про розмиття релаксаційного спектру. Аналіз особливостей внутрішнього тертя в досліджених стеклах в області 180К-300К, а також аналіз аналогічних процесів у бінарних сполуках As-S(Se) вказує на те, що цей процес може бути пов'язаний з локальною релаксацією структури стекел  $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$  в областях локального розупорядкування. Враховуючи пріоритетність утворення зв'язків Ge-Se у порівнянні з As-Se можна допустити, що такими областями можуть бути надлишкові атоми миш'яку.

Положення  $T_{M2}$  в склі  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  при зміні частоти деформування майже не змінюється, а амплітуда даного максимуму з ростом частоти знижується. Це означає, що внутрішнє тертя в даній області температур є амплітудо залежним, має гістерезисний характер. В цьому ви-

падку рух структурного елемента можна описати в рамках моделі руху кінетичної частинки в періодичному потенціальному рельєфі. Її швидкість задається виразом [4]:

$$\frac{dx}{dt} = v_0 a \left\{ \exp\left[-\frac{H - v\sigma}{kT}\right] - \exp\left[-\frac{H + v\sigma}{kT}\right] \right\} \quad (4)$$

де  $v_0$  – частота спроб подолання частинкою потенціального бар'єру,  $a$  – відстань між бар'єрами,  $v = -\frac{\partial H}{\partial \sigma}$  – швидкість

зменшення  $H$  із збільшенням механічної напруги  $\sigma$ , ( $v$  – інколи називають активаційним об'ємом),  $v\sigma$  – робота зовнішнього поля при переміщенні релаксуючої одиниці з ефективним активаційним об'ємом  $v$  через потенціальний бар'єр висотою  $H$ .

Як було показано раніше [2] частотно незалежні максимуми внутрішнього тертя в хсн можуть бути пов'язані з активацією рухливості надлишкових атомів у порівнянні з стехіометричними сполуками. Тому, можна припустити що

максимум  $Q^{-1}(T)$  в склі  $Ge_{40}Se_{60}$  може бути обумовлений дисипацією механічної енергії атомами германію, надлишковими у порівнянні з стехіометричною сполукою.

При зміні хімічного складу стекол  $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$  проходить перерозподіл інтенсивності внутрішнього тертя в області температур  $T < T_g$ . Зменшення середнього координаційного числа  $Z$  призводить до зникнення максимуму  $Q^{-1}$  в області 370 К. Інтенсивність другого низькотемпературного максимуму зменшується.

Як видно з рис.3 на залежностях  $Q^{-1}(T)$  і  $G(T)$  для всіх досліджених стекол в області температури склування спостерігається швидке зростання внутрішнього тертя з одночасним збільшенням механічної податливості. Аналіз особливостей цього явища вказує на те, що воно пов'язане з протіканням процесу релаксації [3] і обумовлене повним розморожуванням структурної рухливості.

Температурне положення високотемпературної вітки внутрішнього тертя є частотно залежним і зсувається вверх по температурі при підвищенні частоти деформування. По частотному зсуву високотемпературного краю  $Q^{-1}(T)$  були визначені енергії активації  $U_a$  даного релаксаційного процесу, концентраційні залежності яких представлені на рис. 5 (крива 1). З рис. 5 видно, що зменшення середнього координаційного числа призводить до пониження енергії активації  $\alpha$ -процесу релаксації, при цьому в області  $Z=2,6$  на залежності  $U_a = F(Z)$  спостерігається стрибок вниз (точка перегину). Аналогічним чином проявляється дисперсія модуля зсуву.

Аналіз внутрішнього тертя стекол  $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$  в координатах  $\ln Q^{-1} = F(T^{-1})$  в області розм'якшення показує, що залежності  $\ln Q^{-1} = F(T^{-1})$  можна проекструлювати прямими лініями з точкою злому при температурі  $T_0$ . З рис.2. 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 даного координацій-

ного числа. Різка зміна структурної жорсткості сітки скла може бути обумовлена зміною механізмів деформування скла в області  $Z=2,6$ . Отримані результати узгоджуються з уявленнями про існування в стеклах зон з різною структурною жорсткістю [5, 6], розташованих в певних областях зміни їх координаційного числа, в тому числі і в стеклах Ge-As-S(Se).

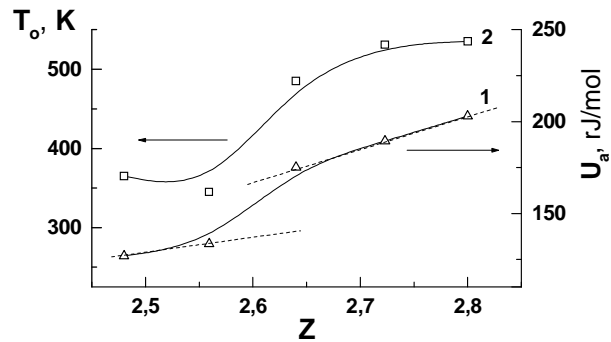


Рис.5. Залежність температурного положення ( $T_0$ ) і енергії активації ( $U_a$ )  $\alpha$ -процесу механічної релаксації стекол  $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$  від середнього координаційного числа.

### Висновки

В результаті досліджень температурних залежностей внутрішнього тертя і модуля зсуву стекол  $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$  на інфранизких частотах в області 180 К – 300 К виявлено релаксаційний процес з енергією активації 50 кДж/моль. Його виникнення може бути пов'язане з наявністю у сполуках  $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$  дефектних атомів миш'яку. Частотно незалежний максимум внутрішнього тертя в області температур 350К - 400К- може бути пов'язаний з наявністю у досліджуваних стеклах дефектних атомів германію.

Показано, що інтенсивне зростання механічних втрат і зменшення модуля зсуву в області високих температур обумовлені розм'якшенням досліджуваних стекол. Встановлено, що в області середнього координаційного числа 2,6 спостерігається стрибок енергії активації  $\alpha$ -процесу механічної релаксації, який пов'язаний із різкою зміною структурної жорсткості.

### Література

1. К.Танака. Phys.Rev.B39,1270 (1989).
2. С.Біланіч, Г.Д.Мельниченко, В.М.Різак, І.І.Макауз. Механічна релаксація в халькогенідних стеклах Ge-As-S. //УФЖ, 2006, №1, т.1., с.57-61.
3. Біланіч В.С. Процессы механической релаксации в стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка.// Автореф. канд. дис., УжГУ, 1993, 24 с.
4. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах.- Новосибирск: Наука.1986. – 240с.
5. Tao Qu, D. G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micoulaut, The intermediate phase in ternary  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$  glasses.//Supercooled Liquids, Glass Transition and Bulk Metallic Glasses, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 754, CC8.1.1 (2003).
6. P. Boolchand. Intermediate phases, reversibility windows, stress-free and non-aging networks, and strong liquids. //Chalcogenide Let.V. 3, No. 2, March 2006, p. 29 -31.

## RELAXATION PHENOMENA IN THE Ge-As-Se SYSTEM GLASSES

V.S. Bilanych<sup>1</sup>, V.B. Onyshchak<sup>1</sup>, I.I. Makauz<sup>1</sup>, V.M. Rizak<sup>1</sup>,  
I.M. Rizak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine

<sup>2</sup>Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine

[bilanych@univ.uzhgorod.ua](mailto:bilanych@univ.uzhgorod.ua)

The results of the studies of relaxation phenomena in the  $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$  glasses carried out by using the method of measuring the internal friction and shear modulus at the infralow frequencies (in range 5 – 50 mHz) are presented. The maxima of internal friction of both the relaxation and non-relaxation types have been found in the range 180 K-400 K. The parameters of the high-temperature  $\alpha$ -process of relaxation have been determined. In the  $Z=2.6$  region, a leap of the activation energy of the  $\alpha$ -relaxation process has been found testifying to the sharp change in the rigidity of the structural carcass of the  $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$  glasses.