

# ПАРАМЕТРИ ТЕОРІЇ ФЛУКТУАЦІЙНОГО ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ В СТЕКЛАХ СИСТЕМИ Ge-As-Se

Т.Д.Мельниченко

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000  
e-mail: chouchman@ukr.net

Частка флуктуаційного вільного об'єму  $f_g$  визначалася шляхом чисельної інтерпретації даних про температурну залежність в'язкості методом максимальної правдоподібності і за формулою  $\alpha_f T_g \cong \Delta \alpha T_g = f_g \ln(1/f_g)$ . Значення  $f_g$ , отримані цими двома способами, цілком задовільно узгоджуються між собою. Показано, що ці параметри істотним чином залежать від структури досліджуваних стекол. Область склування в системі Ge-As-Se поділяється на декілька частин, у яких переважають кінетичні одиниці одного структурного типу зі своїми значеннями  $f_g$ . З ростом ступеня зв'язності склоутворюючого каркасу скла  $f_g$  збільшується, а об'єм мікропорожнини  $V_h$  зменшується.

Теорія флуктуаційного вільного об'єму являє собою одну з небагатьох теорій одного параметра, які дають змогу описати стан речовини на границі переходу розплав – скло. Скло, як і рідина, характеризується наявністю значної кількості мікропорожнин атомних чи молекулярних розмірів. Утворення такої “дірки” обумовлене флуктуаційним відхиленням частинки від деякого середнього значення віддалі між сусідніми частинками  $r_0$  [1]. У процесах склування та в особливостях будови стекол важливу роль відіграє флуктуаційний вільний об'єм за Френкелем-Ейрінгом  $V_f = V_h N_h$ , який складається з  $N_h$  об'ємів флуктуаційних дірок  $V_h$  [1].

У рамках теорії флуктуаційного вільного об'єму перехід з рідкого в склоподібний стан пояснюється зменшенням частки флуктуаційного вільного об'єму  $f = V_f/V$  до деякого мінімального значення  $f_g$  в околі температури склування  $T_g$ . Зв'язок з термодинамічними параметрами показує, що добуток  $\Delta \alpha T_g$  є функцією тільки  $f_g$ :

$$\Delta \alpha T_g \cong \alpha_f T_g = f_g \ln \left( \frac{1}{f_g} \right). \quad (1)$$

Ця формула придатна для оцінки значень  $f_g$ , і вони цілком задовільно узгоджуються з даними для  $f_g$ , визначеними за допомогою інших методів [2].

У даній роботі порівнюються величини  $f_g$ , визначені з формули (1), за даними про температурні залежності в'язкості шляхом чисельної інтерпретації рівняння Фогеля-Фульчера-Таммана (ФФТ) методом максимальної правдоподібності.

Інтерпретація рівняння ФФТ ( $\eta = \eta_0 \exp(U/RT)$ ), де  $U$  – енергія активації, що залежить від температури:  $U = U_a (1 - T_0/T)$  [1]) у рамках концепції вільного об'єму дає можливість розрахувати частку флуктуаційного вільного об'єму  $f_g$ , коефіцієнт теплового розширення вільного об'єму скла  $\alpha_f$  і енергію активації  $U_a$ , яка відповідає високим температурам (енергію перескоку частинки в готову порожнину):

$$f_g = \frac{(T_g - T_0)}{B}, \quad (2)$$

$$\alpha_f = \frac{1}{B}, \quad (3)$$

$$U_a = R B. \quad (4)$$

З порівняння добутків  $\alpha_f T_g \cong \Delta \alpha T_g$  або  $f_g \ln(1/f_g)$ , визначених за даними ФФТ, із співвідношеннями експериментальних значень мікротвердості  $H$  та внутрішнього тиску  $p_{int}$  до модуля об'ємного стиску  $K$  зразків [2], випливає, що  $\Delta \alpha T_g$  (або  $f_g$ ) для кожного складу має певне значення, яке практично незмінне при температурах, нижчих за  $T_g$ . Об'єм мікропорожнини  $V_h$  у системі Ge–As–Se близький до значень  $V_h$  у стеклах системи Ge–As–S [2], а енергія утворення мікропорожнин  $E_h$  становить, як і для силікатних стекол,  $10 \div 17$  кДж/моль. Великі значення вільного об'єму  $V_h$  пояснюються великою пухкістю стекол. В області концентрацій, де утворюються подвійні сполуки, значення досліджуваних величин “аномальні”. Щоб пояснити таку залежність, розглянемо структуру стекол у системі Ge–As–Se.

Область склоутворення в цій потрійній системі обширна. Вона прилягає до ліній подвійних систем As–Se і Ge–Se [3]. Область склування в потрійній системі Ge–As–Se поділяється на декілька частин [4], у яких хімічний склад і структура стекол різні.

В області халькогенового кута концентраційного трикутника, стекла побудовані з ланцюгів  $Se_n$  і кілець  $Se_8$ , серед яких статистично рівномірно розподілені піраміди  $AsSe_{3/2}$  і тетраедри  $GeSe_{4/2}$ . Структура стекол в області концентрацій, близьких до складу стехіометричної подвійної сполуки, визначається відповідно пірамідами  $AsSe_{3/2}$  і тетраедрами  $GeSe_{4/2}$  [3, 4]. У збагаченій миш'яком і германієм області структура скла визначається структурною одиницею  $AsSe_{4/2}$  і германієвоселенідними тетраедрами, які характеризуються надлишковим миш'яком. А в центрі концентраційного трикутника знаходиться область, стеклам якої властива “квазівтеклична” структура.

Хімічна будова сплавів вздовж розрізу  $As_2Se_3$ – $GeSe_2$  змінюється від тригонально-упакованих пірамід  $AsSe_{3/2}$ , характерних для подвійних складів, які утворюються в системі As–Se, до струк-

тури, побудованої з тетраедрів  $GeSe_{4/2}$ , які реалізуються в системі Ge–Se.

В силу такого специфічного характеру хімічної взаємодії (наявність декількох типів зв'язку) в цих стеклах можуть формуватися області з різним локальним оточенням, тобто виникають тетраедричні і тригональні просторові групи, а також групи з атомів миш'яку, зшитих низькомолекулярними утвореннями халькогену.

Імовірно, така різноманітність структури скла в досліджуваних системах відбивається на величині параметрів теорії вільного об'єму. В даній системі можна виділити концентраційні області складів з переважанням кінетичних одиниць одного структурного типу зі своїм значенням  $f_g$ .

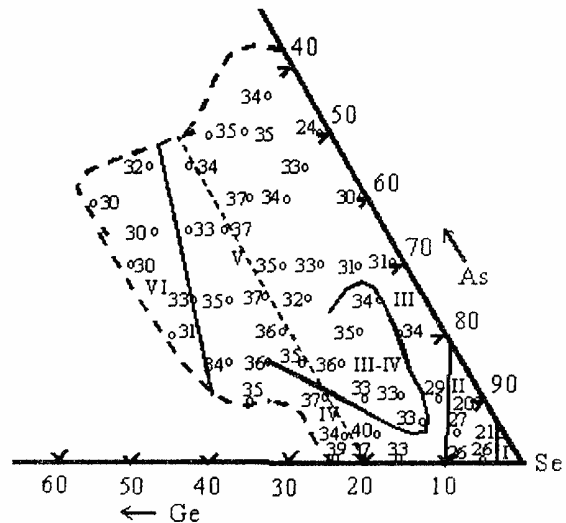


Рис.1. Частина потрійної системи Ge–As–Se [3].

На рис.1 представлено частину потрійної системи Ge–As–Se [3], де нанесено значення частки флуктуаційного вільного об'єму  $f_g$ , помножені на  $10^3$ . Зображену область склоутворення поділено на декілька частин. Стекла складів поблизу селенового кута, утворені виключно зв'язками селенового типу (поле I), характеризуються невеликими значеннями  $f_g$  (0.004 – 0.015). Зі збільшенням вмісту германію і миш'яку структура в стеклах визначається як ланцюговими, так і тригонально та тетраедрично зв'язаними структурними одиницями. Величина  $f_g$

помітно зростає до 0.020–0.025 в області складів, які прилягають до лінії системи As–Se і до 0.026–0.030 в області складів, які прилягають до лінії системи Ge–Se (поле II).

Частина області склоутворення поблизу лінії системи As–Se (поле III) відповідає області складів, у яких утворюється каркас з тригонально зв'язаних структурних вузлів  $\text{AsSe}_{3/2}$ , що характеризуються значеннями  $f_g$  у межах 0.025–0.035. З іншого боку знаходиться поле IV, яке відповідає стеклам з тетраедричною структурою (рис.1). Частка флуктуаційного вільного об'єму  $f_g$  становить від 0.033 до 0.040. Між ними знаходиться поле III–IV (на рис. обмежене кривою), яке відповідає складам, у структурі яких ні германієві, ні миш'яковоселенідні структурні одиниці не утворюють однотипного каркасу зв'язків [3]. Ця область складів вклинюється в область з переважаючими в структурі стеклок тригонально зв'язаними одиницями. У цій частині, де вміст селену в стеклах становить 70–85 ат.%, величина  $f_g$  дорівнює 0.033, а в області складів із вмістом селену 65–70 ат.%  $f_g$  набуває значень в інтервалі від 0.034 до 0.036. При цьому в міру зростання вмісту германію в стеклах  $f_g$  збільшується. Також видно, що найбільші значення  $f_g$  характерні на лінії, де стекла містять 20 ат.% германію. У тій частині області склоутворення, де стекла збіднені селеном (поля V і VI), їх структура інтерпретується з точки зору об'ємно-просторової взаємодії асоційованих груп, які утворюються в бінарних системах. В області V скляний каркас утворюється тетраедричними вузлами, а в області VI – тригонально зв'язаними. Значення  $f_g$

змінюються від 30 (на лінії > 30 ат. % Ge) до 37 (на лінії ~ 20 ат. % Ge).

Слід очікувати, що  $f_g$  повинно різко зменшуватися в стеклах з більш розгалуженими структурними одиницями, якими є тетраедри  $\text{GeSe}_{4/2}$ , але  $\text{GeSe}_{4/2}$  в порівнянні з тригональними шаруватими структурними одиницями утворюють більш пухку сітку ковалентних зв'язків [4] і менше заповнюють простір. Про це свідчать і порівняно високі значення модуля пружності  $E$ , і менша порівняно зі склоподібним  $\text{As}_2\text{Se}_3$  густина [2]. У стеклах потрійного складу тетраедричні с.о.  $\text{GeSe}_{4/2}$  активніше проявляють свою індивідуальність, ніж тригональні  $\text{AsSe}_{3/2}$ , тому навіть надлишок  $\text{As}_2\text{Se}_3$  не може повністю визначити властивості каркасу скла.

Отже,  $\alpha_f$  і  $f_g$  залежать, хоча й неістотно, від складу стеклок. Права і ліва частини рівняння (1), оцінені за даними параметрів рівняння ФФТ ( $\alpha_f$ ,  $T_o$  і  $f_g$ ) майже ідентичні. При цьому в стеклах з малим вмістом металу величина  $f_g$  менша, а, отже, меншим повинен бути і вільний об'єм для перегрупування кінетичних одиниць. У стеклах, близьких за складом до подвійних сполук  $\text{As}_2\text{Se}_3$  і  $\text{GeSe}_2$ , частка флуктуаційного вільного об'єму  $f_g$  більша, тобто з ростом кількості структурних одиниць металу в халькогенідних стеклах зростає ступінь зв'язності склоутворюючого каркасу скла. Така поведінка  $f_g$  відзначалася нами і в інших напівпровідникових стеклах [2]. Значення  $f_g$  для стеклок потрійних складів високі і від складу змінюються неістотно. З ростом жорсткості сітки скла частка замороженого при  $T_g$  флуктуаційного вільного об'єму  $f_g$  і енергія утворення мікропорожнини  $E_h$  збільшується, а її об'єм  $V_h$  зменшується.

### Література

1. Д.С.Сандитов, С.Ш.Сангадиев, Высокомолекулярные соединения. Серия А. 41, 1 (1999).
2. Т.Н.Мельниченко, В.И.Феделеш, И.М.Юркин, Т.Д.Мельниченко, Физ. и хим. стекла. 28, 39 (2002)
3. С.В.Немилов, Журнал практической химии 37, 1699 (1964)
4. С.В.Немилов, Журнал практической химии 37, 1452 (1964)

## THE PARAMETERS OF FLUCTUATION FREE VOLUME THEORY FOR Ge-As-Se GLASS SYSTEM

**T.D.Melnychenko**

Uzhhorod National University, Voloshin St., 54, Uzhhorod, 88 000  
e-mail: chouchman@ukr.net

The share of fluctuation free volume  $f_g$  was determined from the data on thermal dependence of viscosity by numerical interpretation using the method of maximum probability and according to the formula  $\alpha_f T_g \approx \Delta \alpha T_g = f_g \ln(1/f_g)$ . The values of  $f_g$ , obtained by both methods, show a good agreement. These parameters are shown to depend essentially on the glass structure. The glass-forming area of Ge-As-Se system is divided into several parts, in which kinetic units of one structural type predominate with the corresponding values of  $f_g$ . With the glass-forming frame bonding degree the values of  $f_g$  increase, and the volume  $V_h$  decreases.