

УДК 661,1; 537.213

Б.В. Біланіч, І.І. Макауз, Т.Д. Мельниченко, В.М. Різак.

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

e-mail: bbilanych@gmail.com

ВНУТРІШНЄ ТЕРТЯ В СТЕКЛАХ $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{S}_{100-x-y}$

На основі досліджень температурно-частотних залежностей внутрішнього тертя і модуля зсуву стекол $(\text{Ge}_2\text{S}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ виявлено, що в області низьких температур в околі структурного фазового переходу спостерігається максимум внутрішнього тертя релаксаційного типу, який обумовлений локальною релаксацією структури в області дефектних атомів миш'яку.

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

Вступ

Використання халькогенідних стекол в інфрачервоній техніці, інтегральній оптиці стимулює наукові дослідження даних матеріалів. Особливий інтерес представляють халькогенідні стекла $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$, які охоплюють діапазон середнього координаційного числа $2,40 < r < 2,80$. Виявлено, що при збільшенні концентрації Ge проходить структурний фазовий перехід (СФП) від двохвимірної структури (подібної до As_2S_3) до тривимірної (подібної до Ge_2S_3) [1]. Враховуючи те, що термічна активація рухливості структурних елементів у стеклах є причиною релаксаційних процесів, представляють інтерес дослідження та виявлення закономірностей концентраційної трансформації релаксаційного спектру даних матеріалів в області структурних фазових переходів.

Метою даної роботи було дослідження спектрів внутрішнього тертя стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в широкому інтервалі концентрацій та виявлення особливостей їх релаксаційних властивостей у області структурного фазового переходу.

Методика експерименту

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

[2,3]. Визначення Q^{-1} і G на інфранизких ($f=10^{-3} \div 10^{-1}$ Гц) частотах в інтервалі температур $100 \text{ К} - T_g$ (T_g – температура склування) проводилися із еліптичних петель механічного гістерезису за формулами $Q^{-1} = \text{tg} \delta = \frac{\sin \delta}{\sqrt{1 - \sin^2 \delta}}$,

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

залишкова деформація в момент часу $M_{кр} = 0$, ε_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 стекол з постійною швидкістю $V_{нагр.} = 37.5 \text{ К/год}$.

Стекла $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ були отримані із елементарних речовин – миш'яку марки „ОСЧ”, сірки „ОСЧ” і германію марки В5. Синтез проводився в кварцових ампулах з витримкою 6 годин при необхідній (згідно діаграми стану) температурі синтезу з подальшим охолодженням на повітрі. Скловидний стан отриманих зразків підтверджувався методом рентгеноструктурного аналізу. Зразки для вимірювань Q^{-1} і G вирізались із масивних скловидних злитків, шліфувалися і полірувалися до розмірів паралелепіпеда $2 \times 2 \times 20 \text{ мм}^3$.

Результати та їх обговорення

На рис.1 наведено залежності $Q^{-1}(T)$ і $G(T)$ на частоті деформування 10 мГц для

різних стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$. З рис.1 видно, що в спектрі внутрішнього тертя спостерігаються максимуми $Q^{-1}(T)$ різної ширини і амплітуди та інтенсивне зростання механічних втрат в області T_g (T_g – температура склування), які супроводжуються відповідними їм змінами на температурних залежностях модуля зсуву. Видно, що в області низьких температур на залежностях $Q^{-1}(T)$ стекел Ge_2S_3 і $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{S}_{60}$ проявляються максимуми внутрішнього тертя різної природи. У стеклах $\text{Ge}_{13}\text{As}_{27}\text{S}_{60}$, $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{S}_{60}$, As_2S_3 такі максимуми відсутні.

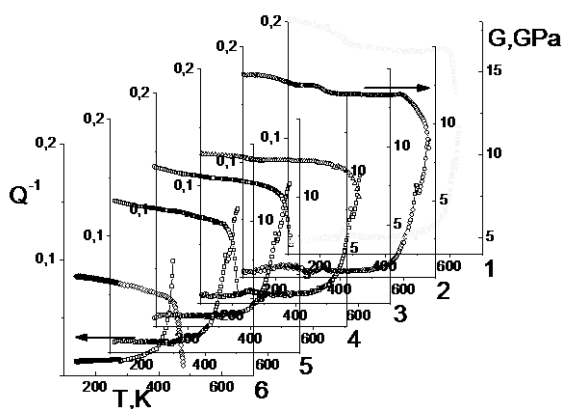


Рис. 1. Температурні залежності внутрішнього тертя і модуля зсуву стекел системи Ge-As-S: $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ (1), $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ (2), $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{S}_{60}$ (3), $\text{Ge}_{13}\text{As}_{27}\text{S}_{60}$ (4), $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{S}_{60}$ (5), $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (6) на частоті 10 МГц.

Як видно з рис.1. в склі $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ амплітуда максимуму внутрішнього тертя в інтервалі температур 150К – 270К складає 0,008. При цьому G зменшується на 0,5 ГПа, а форма кривої $G(T)$ подібна до змін пружних модулів при релаксацийних процесах [4]. Зменшення частоти деформування приводить до зміщення температури даного максимуму T_m в область більш низьких температур, що свідчить про його релаксацийну природу.

Для визначення параметрів даного низькотемпературного релаксацийного процесу була проаналізована залежність температури T_m від частоти деформування в координатах $\ln f - T_m^{-1}$, яка добре екстраполюється прямою лінією. Виходячи з умови спостереження максимуму внутрішнього тертя при

релаксацийному процесі - $2\pi f \tau(T_m) = 1$ ($\tau(T_m)$ – значення часу релаксації при температурі T_m на частоті деформування f) і врахувавши залежність часу релаксації від температури при термічній активації релаксацийного процесу $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$ були знайдені енергія активації U і частотний фактор τ_0 . Для даного низькотемпературного релаксацийного процесу виявилися рівними $U=50$ кДж/моль, $\lg \tau_0=10,5$. Їх значення слабо залежать від хімічного складу досліджуваних стекел.

Аналогічні низькотемпературні максимуми $Q^{-1}(T)$ релаксацийного типу спостерігалися раніше в стеклах систем As-S(Se) з підвищеним вмістом халькогену [5], а релаксацийний процес був пов'язаний із наявністю структурних дефектів певного типу – атомів халькогену з ненасиченими зв'язками.

З рис.1. видно, що в інтервалі температур 200 К – 300 К релаксацийні максимуми спостерігаються лише в стеклах $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{S}_{60}$. Можна допустити, що даний релаксацийний процес також пов'язаний з наявністю певних структурних дефектів. Враховуючи пріоритетність утворення зв'язків Ge-S у порівнянні з As-S для стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$, а також переважне утворення сполуки GeS_2 порівняно з GeS [6] можна допустити, що в даному випадку структурні дефекти (атоми з ненасиченими зв'язками) будуть утворюватися атомами As.

В інтервалі 330 К – 360 К у склі $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ спостерігається ще один максимум на залежності $Q^{-1}(T)$. Зміна частоти деформування не приводить до зміщення температури цього максимуму, тому він не є релаксацийним. Аналогічний за формою частотно незалежний максимум внутрішнього тертя спостерігається і в склі Ge_2S_3 , однак його температурний інтервал дещо зсунутий в область більш низьких температур і складає 280К – 300 К. Оскільки сполука Ge_2S_3 не стехіометрична і разом із склом $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ містить надлишок атомів германію можна допустити, що наявність цих атомів є причиною виникнення дисипативного процесу не релаксацийного типу в стеклах

$\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$, пов'язаного з їх термічною активацією.

Отримані експериментальні результати вказують на те, що в області структурного фазового переходу ($Z=2,67$) в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ проходить зміна механізму внутрішнього тертя в інтервалі температур 200К – 360К при монотонній заміні атомів миш'яку атомами германію. При цьому при $Z < 2,67$ дисипативний процес у даних стеклах носить релаксаційний характер і пов'язаний з розморожуванням локальної рухливості структури в областях атомів миш'яку з ненасиченими зв'язками. При $Z > 2,67$ у стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в інтервалі температур 280 К – 360 К спостерігаються аналогічні максимуми внутрішнього тертя не релаксаційного типу. Їх інтенсивність зростає з підвищенням вмісту германію. Інтенсивність релаксаційних максимумів зменшується і при $x \rightarrow 40$ вони повністю зникають.

Як видно з рис.1, найбільш інтенсивні механічні втрати спостерігаються в області температури склування. Поряд із зростанням фонових механічних втрат при підвищенні температури в області розм'якшення проходить різке спадання G і зростання Q^{-1} . При зростанні частоти деформування вказані вище ефекти зсуваються в область більш високих температур, що свідчить про релаксаційний характер даних явищ.

Відомо, що така поведінка внутрішнього тертя і модуля зсуву в області розм'якшення характерна для α -процесу механічної релаксації полімерів [7] і скловидних матеріалів [8, 9], у тому числі й халькогенідних стеклок [10]. Тому можна стверджувати, що зростання механічних втрат стеклок $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в області T_g обумовлено повним розморожуванням рухливості структурних елементів і входженням у температурну область α -процесу релаксації даних матеріалів по аналогії з стеклами бінарних систем As-S(Se) [10].

Оскільки, внаслідок сильного зростання механічної податливості досліджуваних стеклок в області T_g , перейти через максимум внутрішнього

тертя при α -релаксації не вдалося, для оцінки параметрів даного процесу був використаний частотний зсув залежностей $G(T)$. Визначався частотний зсув температури T_R , при якій модуль зсуву внаслідок α -релаксації зменшувався на 35% від свого незрелаксованого значення. В даному випадку така методика визначення параметрів U і τ_0 являється коректною, оскільки при зміні частоти деформування в області α -релаксації залежності $G(T)$ спадають з однаковою інтенсивністю. Внаслідок цього криві $G(T)$ при різних частотах „паралельні”.

На рис.2 представлений частотний зсув температурних залежностей внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля зсуву G скла $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ на різних частотах деформування. Для різних складів стеклок $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ у координатах $\ln f - T_R^{-1}$ залежності температури T_R від частоти деформування f добре апроксимуються прямими лініями. Із нахилів цих ліній були визначені енергії активації U даного релаксаційного процесу та частотні фактори τ_0 , концентраційні залежності яких наведені на рис.3.

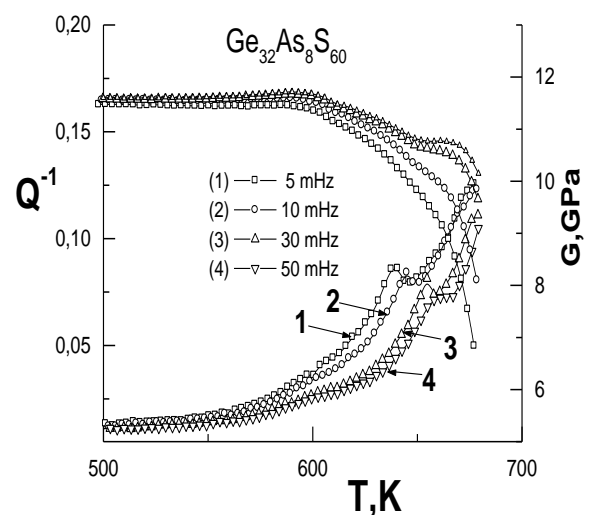


Рис. 2. Температурні залежності внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля зсуву G скла $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ на різних частотах деформування.

Як видно з рис.1 і 2 область інтенсивного зростання Q^{-1} і спаду G , а також положення T_R для скла $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ знаходиться на 30 К вище, ніж для скла $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$. Це означає, що серед досліджених нами стеклок жорсткість структурної сітки

скла $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ є максимальною. Вона дещо розупорядковується при зростанні координаційного числа Z в інтервалі 2,7 – 2,8. Для цього ж скла значення параметра τ_0 мінімальні і тому ефективний об'єм релаксатора даного процесу для $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ також мінімальний [8].

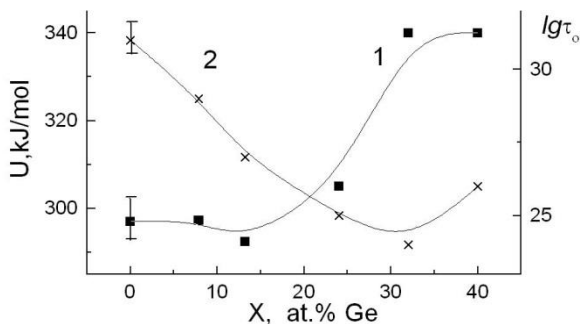


Рис. 3. Концентраційні залежності параметрів α -процесу релаксації стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$: 1– $U=f(x)$; 2– $-\lg\tau_0=f(x)$.

З рис.3 видно, що при зростанні концентрації атомів германію у стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ залежності $U=f(x)$ і $\tau_0=f(x)$ не є монотонними. Видно, що в інтервалі концентрацій $x=0$ –13 ат.% Ge енергія активації змінюється досить слабо і в залежності від складу рівна (290–300) кДж/моль. В інтервалі $x=24$ –32 ат.% Ge параметр U стрибкоподібно підвищується з 305 кДж/моль до 340 кДж/моль (зростає на 10%) і приймає максимальне значення у склі $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$. Інтенсивне зростання енергії активації U в інтервалі координаційного числа $Z=2,64$ –2,72 ($x=24$ –32 ат.% Ge) свідчить про перерозподіл або суттєву зміну механізмів внутрішнього тертя даних стекол в області α -процесу релаксації і може бути характерною особливістю некристалічних матеріалів в області структурних фазових переходів, одними з яких є досліджені нами стекла $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ [1]. Враховуючи особливості склоутворення в системі Ge-As-S [6], а також закономірності високотемпературної α -релаксації в некристалічних матеріалах [3, 8, 9] можна стверджувати, що основними структурними одиницями, розмороження рухливості яких обумовлює даний процес в стеклах з великим вмістом германію, є комплекси $\text{GeS}_{2/2}$ і $\text{GeS}_{4/2}$. Оскільки

температурна область розм'якшення GeS знаходиться нижче, ніж для GeS_2 можна допустити, що зменшення температури T_R для скла $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{S}_{60}$ у порівнянні з $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ пов'язане із зростанням концентрації структурних одиниць $\text{GeS}_{2/2}$ порівняно з вмістом $\text{GeS}_{4/2}$.

У стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ з малим вмістом германію, а також у стехіометричній сполуці As_2S_3 α -процес релаксації обумовлений розморожуванням рухливості структури, утвореної в основному структурними одиницями $\text{AsS}_{3/2}$. При зростанні концентрації германію в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ проходить перехід від двомірної структури скла, подібної до As_2S_3 , до тривимірної, подібної до GeS_2 [1]. Оскільки з такими структурними перетвореннями корелює концентраційна залежність енергії активації α -процесу релаксації (рис.3), можна прийняти за точку структурного фазового переходу значення концентрації x_p , при якій залежність $U=f(x)$ має точку перегину. Для досліджуваних стекол дана точка попадає в область концентрацій $x=0,25$ –0,27 ат.% Ge, що добре узгоджується з результатами роботи [1] ($Z=2,67$).

Висновки

На основі досліджень температурних і частотних залежностей внутрішнього тертя і модуля зсуву стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ виявлено, що в області низьких температур в околі структурного фазового переходу спостерігається максимум внутрішнього тертя релаксаційного типу, який обумовлений локальною релаксацією структури в області дефектних атомів миш'яку. При віддаленні від СФП релаксаційний максимум $Q^{-1}(T)$ зменшується і зникає. У стеклах з високим вмістом As в області температур $T < T_g$ дисипативні процеси (у тому числі і релаксаційні) відсутні. Зростання концентрації Ge у стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в області $x > x_p$ приводить не лише до зникнення низькотемпературного релаксаційного процесу, але й до появи дисипативного процесу не релаксаційного типу при 300 К – 360 К, обумовленого

наявністю у даних стеклах дефектних атомів германію.

Проаналізовано внутрішнє тертя досліджених стекол в області високих температур. Показано, що інтенсивне зростання Q^{-1} і G в області розм'якшення обумовлене повним розморожуванням структурної рухливості стекол, зв'язаним з α -процесом їх механічної релаксації.

Встановлено, що в області СФП проходить зміна механізмів внутрішнього тертя стекол $Ge_xAs_{40-x}S_{60}$, яка обумовлює

немонотонну зміну релаксаційних параметрів U і τ_0 . Виявлено стрибкоподібну зміну енергії активації α -процесу релаксації даних стекол та локальний мінімум частотного фактора.

Запропоновано методику виявлення СФП методом дослідження внутрішнього тертя з подальшим аналізом концентраційної залежності параметрів релаксаційних процесів та встановлення точки СФП, як точки перегину (стрибка) на залежності $U=f(x)$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses // *Phys. Rev.* – 1989. – V. 39, №2. – P.1270-1279.
2. Біланич В.С. Процеси механічної релаксації в склообразних сульфидах і селенидах мышьяка. Автореф. дис. канд.физ.-мат.наук. – Ужгород, 1993.
3. Біланич В.С., Байса Н.Д., Різак В.М., Різак І.М., Головей В.М. Внутреннее трение в монокристалле $Li_2V_4O_7$ // *ФТТ.* – 2003. – Т.45, №1. – С.80-83.
4. Физическая акустика: Т.3. Ч.А. Влияние дефектов на свойства твердых тел / Под.ред Мэзона У. Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 578с.
5. Біланич В.С., Горват А.А., Турияница І.Д. Низькотемпературна механічна релаксація в халькогенідних стеклах бінарних систем As-S і As-Se // *УФЖ.* – 1994. – Т.39, №5. – С.593-596.
6. Борисова З.У. Халькогенідні напівпровідникові стекла – Л.:Изд-во Ленинградского университета. – 1983. – 344с.
7. Бартнев Г.М., Зеленеv Ю.В. Физика и механика полимеров: Учеб пособие для вузов. – М.: Высш. школа. – 1983. – 391с.
8. Бартнев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах – Новосибирск: Наука, – 1986. – 235с.
9. Біланич В.С., Байса Н.Д., Різак В.М., Різак І.М., Головей В.М., Соломон В.М. Внутрішнє тертя $Li_2V_4O_7$ у скловидному стані // *УФЖ.* – 2002. – Т. 47, №4. – С. 396-401.

Стаття надійшла до редакції 26.01.2015

B.V. Bilanych, T.D. Melnychenko, I.I.Makauz, V.M. Rizak
Uzhhorod National University, Voloshin Str., 54, Uzhhorod, 88000

INTERNAL FRICTION IN GLASSES $Ge_xAs_yS_{100-x-y}$

Based on studies of temperature and frequency dependences of internal friction and shear modulus glass $(Ge_2S_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$ found that at low temperatures in the vicinity of the structural phase transition observed maximum relaxation type of internal friction, which is caused by local structure relaxation in defective atoms of arsenic..

Keywords: internal friction, chalcogenide glasses, Ge-As-S.

Б.В. Биланич, И.И. Макауз, Т.Д. Мельниченко, В.М. Ризак
Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В СТЕКЛАХ $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{S}_{100-x-y}$

На основе исследований температурно-частотных зависимостей внутреннего трения и модуля сдвига стекол $(\text{Ge}_2\text{S}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ обнаружено, что в области низких температур в окрестности структурного фазового перехода наблюдается максимум внутреннего трения релаксационного типа, который обусловлен локальной релаксацией структуры в области дефектных атомов мышьяка.

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