

Релаксационные процессы в стеклах системы Ge—As—S

© В.С. Биланич, И.И. Макауз, Т.Д. Мельниченко, И.М. Ризак, В.М. Ризак

Ужгородский национальный университет,
88000 Ужгород, Украина

E-mail: bilanych@univ.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию 2 марта 2006 г.)

Исследовано внутреннее трение стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в интервале температур $100\text{ K} - T_g$ на инфранизких частотах ($10^{-3} - 10^{-1}$ Hz). Показано, что концентрационная трансформация спектров внутреннего трения данных материалов обусловлена изменением доминирующей кинетической единицы в диссипативных процессах релаксационного и нерелаксационного типов. Установлено, что изменение механизмов внутреннего трения стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ приводит к скачку энергии активации α -процесса релаксации и локальному минимуму частотного фактора τ_0 .

PACS: 64.40.+i, 61.82.Ms, 61.43.Fs

1. Введение

Использование халькогенидных стекол в инфракрасной технике и интегральной оптике [1] стимулирует научные исследования данных материалов. Особый интерес представляют халькогенидные стекла $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$, которые охватывают диапазон среднего координационного числа $2.40 < Z < 2.80$. В [21] показано, что при возрастании концентрации Ge происходит структурный фазовый переход (СФП) от двухмерной структуры (подобной As_2S_3) к трехмерной (подобной Ge_2S_3). Учитывая то что термическая активация подвижности структурных элементов в стеклах является причиной релаксационных процессов, представляют интерес исследование и обнаружение закономерностей концентрационной трансформации релаксационного спектра данных материалов в области структурных фазовых переходов.

Цель настоящей работы — исследование спектров внутреннего трения стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в широком интервале концентраций и выявление особенностей их релаксационных свойств.

2. Методика эксперимента

Измерения внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G проводились в режиме квазистатических механических нагрузок методом крутильных колебаний при помощи автоматизированной измерительной системы на основе крутильного маятника [3,4].

Определение Q^{-1} и G на инфранизких ($f = 10^{-3} - 10^{-1}$ Hz) частотах в интервале температур $100\text{ K} - T_g$ (T_g — температура стеклования) проводилось из эллиптических петель механического гистерезиса по формулам $Q^{-1} = \text{tg } \delta = \frac{\sin \delta}{\sqrt{1 - \sin^2 \delta}}$, $\sin \delta = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_{\max}}$;

$G = A \frac{M_t \max}{\epsilon_{\max}}$, где $\Delta \epsilon$ — остаточная деформация в момент времени, когда крутильный момент M_t равен 0; ϵ_{\max} — максимальное значение деформации; $M_t \max$ — максимальное значение крутильного момента; A — коэффициент, который определяется геометрическими

параметрами исследуемого образца. Величины $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ измеряли в процессе нагрева стекол с постоянной скоростью $V_{\text{heat}} = 37.5\text{ K/h}$.

Стекла $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ получены из элементарных веществ — мышьяка марки ОСЧ, серы марки ОСЧ и германия марки В5. Синтез проводился в кварцевых ампулах с последующим охлаждением на воздухе. Стеклообразное состояние полученных образцов было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Образцы для измерений Q^{-1} и G вырезались из массивных стеклообразных слитков, шлифовались и полировались до размера параллелепипеда $2 \times 2 \times 20\text{ mm}^3$.

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ на частоте деформирования 10 mHz для различных стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$. Из рис. 1, а видно, что в спектре внутреннего трения наблюдаются максимумы $Q^{-1}(T)$ различной ширины и амплитуды, а также интенсивное возрастание механических потерь в области T_g . Эти особенности температурных изменений внутреннего трения сопровождаются соответствующими им эффектами на зависимостях $G(T)$ (рис. 1, б). Как видно из рис. 1, а, в области низких температур на зависимостях $Q^{-1}(T)$ стекол Ge_2S_3 , $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ и $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{S}_{60}$ проявляются максимумы внутреннего трения различной природы. В стеклах $\text{Ge}_{13}\text{As}_{27}\text{S}_{60}$, $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{S}_{60}$ и As_2S_3 такие максимумы отсутствуют. В стекле $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ амплитуда максимума внутреннего трения в интервале $150 - 270\text{ K}$ составляет 0.008. В этом же интервале температур модуль сдвига данного стекла уменьшается на 0.5 GPa, а форма кривой $G(T)$ подобна изменениям упругих модулей при релаксационных процессах [5]. Уменьшение частоты деформирования приводит к смещению температуры данного максимума T_M в область более низких температур, что свидетельствует о его релаксационном механизме.

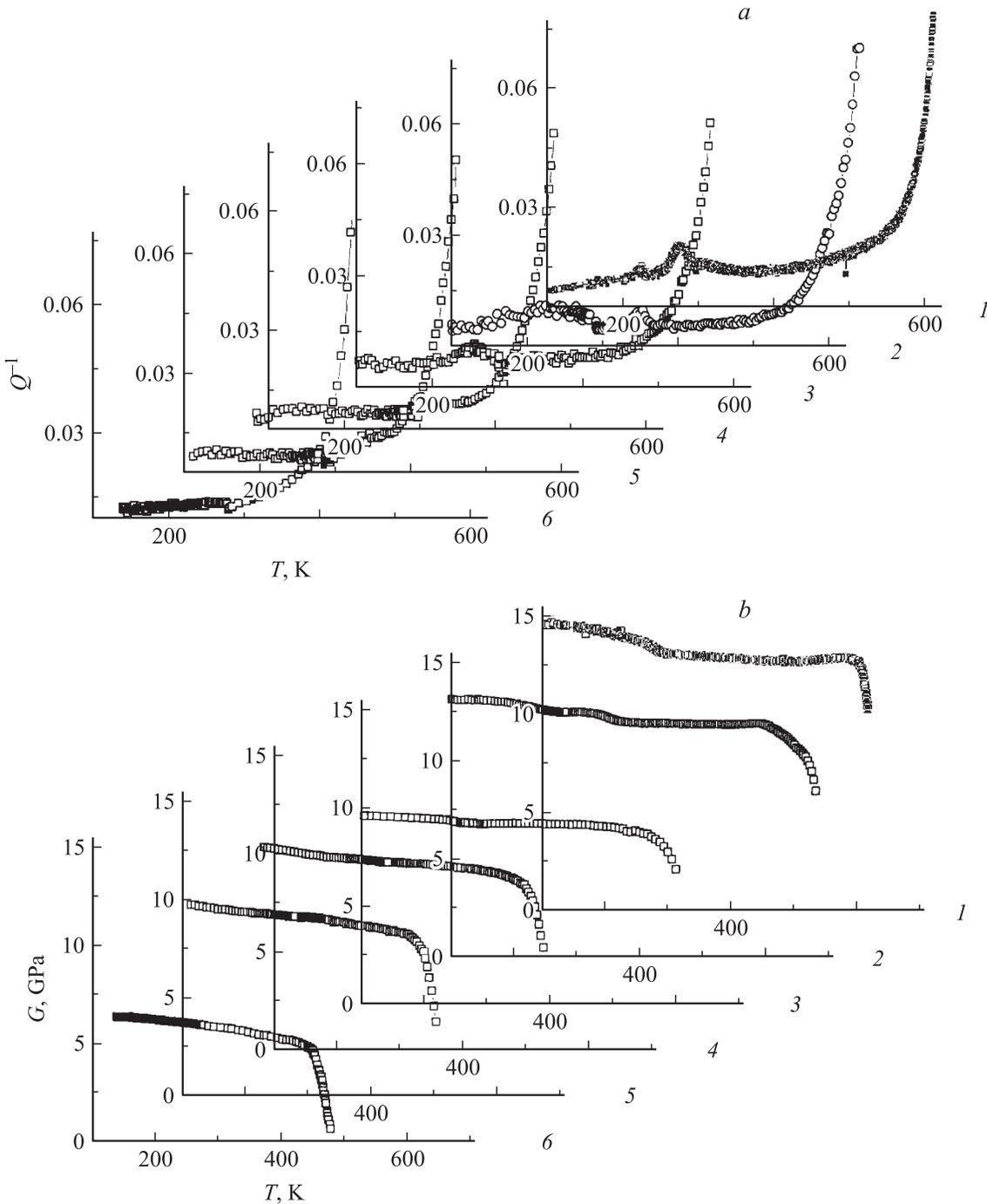


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего трения (а) и модуля сдвига (б) стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ на частоте 10 мГц: $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ (1), $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ (2), $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{S}_{60}$ (3), $\text{Ge}_{13}\text{As}_{27}\text{S}_{60}$ (4), $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{S}_{60}$ (5), $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (6).

Для определения параметров данного релаксационного процесса была проанализирована зависимость температуры T_M от частоты деформирования в координатах $\ln f - T_M^{-1}$, которая хорошо экстраполируется прямой линией. Исходя из условия максимума внутреннего трения при релаксационном процессе, $2\pi f \cdot \tau(T_M) = 1$, где $\tau(T_M)$ — значение времени релаксации при температуре T_M на частоте деформирования f , и учитывая зависимость времени релаксации от температуры

при термической активации релаксационного процесса $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$, были найдены энергия активации U и частотный фактор τ_0 : $U = 50 \text{ kJ/mol}$, $\lg \tau_0 = 10.5$. Эти значения слабо зависят от химического состава исследованных стекол.

Аналогичные низкотемпературные максимумы $Q^{-1}(T)$ релаксационного типа наблюдались ранее в стеклах систем As–S(Se) с высоким содержанием халькогенида [6], и было показано, что этот релаксационный

процесс обусловлен наличием структурных дефектов определенного типа — атомов халькогена с ненасыщенными связями.

Из рис. 1 видно также, что в интервале температур 200–300 К релаксационные максимумы наблюдаются только в стеклах $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ и $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{S}_{60}$. Можно предположить, что данный релаксационный процесс обусловлен наличием определенных структурных дефектов (аналогично [6]). Учитывая приоритетность образования связей Ge–S в сравнении с As–S для стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$, а также преимущественное образование соединения GeS_2 в сравнении с GeS [7], можно допустить, что в данном случае структурные дефекты (атомы с ненасыщенными связями) будут образовываться атомами As.

В интервале 330–360 К в стекле $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ наблюдается еще один максимум на зависимости $Q^{-1}(T)$. Изменение частоты деформирования не приводит к смещению температуры данного максимума, поэтому он не является релаксационным. Аналогичный по форме частотно-независимый максимум внутреннего трения наблюдается и в стекле Ge_2S_3 , однако его температурный интервал несколько сдвинут в область более низких температур и составляет 280–300 К. Поскольку соединение Ge_2S_3 является нестехиометрическим и вместе со стеклом $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ содержит избыток атомов германия, можно предположить, что наличие этих избыточных атомов является причиной возникновения диссипативного процесса не релаксационного типа в $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ вследствие термической активации подвижности данных атомов.

Полученные экспериментальные результаты указывают на то, что в области структурного фазового перехода ($Z = 2.67$ [2]) в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ происходит изменение типа диссипативного процесса и, следовательно, механизма внутреннего трения в интервале температур 200–360 К при монотонной замене атомов мышьяка атомами германия. При этом в интервале $Z < 2.67$ диссипативный процесс в данных стеклах носит релаксационный характер и обусловлен размораживанием локальной подвижности структуры в областях атомов мышьяка с ненасыщенными связями. При $Z > 2.67$ в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в интервале температур 280–360 К наблюдаются максимумы внутреннего трения нерелаксационного типа. Их интенсивность возрастает при увеличении содержания избыточных атомов германия. При этом интенсивность релаксационных максимумов уменьшается и при $x \rightarrow 40$ at.% Ge они полностью исчезают.

Как видно из рис. 1, наиболее интенсивный рост механических потерь наблюдается в области температуры стеклования. Наряду с возрастанием фоновых механических потерь при повышении температуры в области размягчения происходит резкое уменьшение G и Q^{-1} . При возрастании частоты деформирования указанные выше эффекты сдвигаются в область более высоких температур, что свидетельствует об релаксационном характере данных явлений.

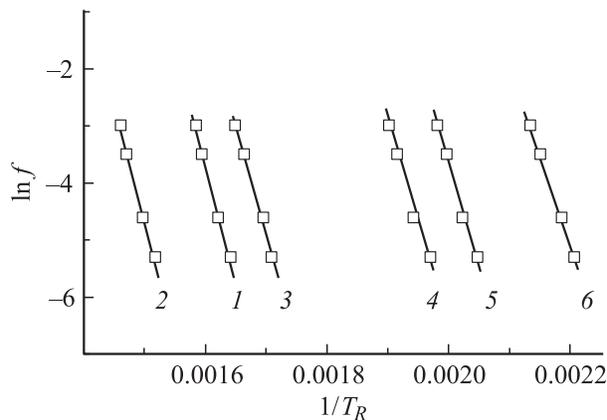


Рис. 2. Зависимости температуры T_R от частоты деформирования для стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в координатах $\ln f - T_R^{-1}$: $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ (1), $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ (2), $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{S}_{60}$ (3), $\text{Ge}_{13}\text{As}_{27}\text{S}_{60}$ (4), $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{S}_{60}$ (5), $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (6).

Известно, что такое поведение внутреннего трения и модуля сдвига в области размягчения является характерным для некристаллических материалов [6–11]. Поэтому можно утверждать, что возрастание механических потерь в области T_g в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ обусловлено полным размораживанием подвижности структурных элементов и вхождением в температурную область α -процесса релаксации (аналогично со стеклами As–S [11]).

Повышение температуры образцов исследованных стекол в области T_g приводит в резкому возрастанию механической податливости и интенсивности релаксационных процессов, вследствие чего точность измерения Q^{-1} уменьшается. Поэтому для оценки параметров α -процесса релаксации был использован частотный сдвиг зависимостей $G(T)$. Определялся частотный сдвиг температуры T_R , при которой модуль сдвига вследствие α -релаксации уменьшался на треть (33%) от своего несрелаксированного значения. В данном случае такая методика определения параметров U и τ_0 является корректной, поскольку при изменении частоты деформирования в области α -релаксации зависимости $G(T)$ уменьшаются с одинаковой скоростью, вследствие чего кривые $G(T)$ при различных частотах деформирования „параллельны“.

На рис. 2 представлен частотный сдвиг температуры T_R для различных составов стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в координатах $\ln f - T_R^{-1}$. Из рисунка видно, что эти зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Из наклонов этих линий были определены энергии активации U α -процесса релаксации и частотные факторы τ_0 . Концентрационные зависимости этих параметров приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 1 и 2, область интенсивного возрастания Q^{-1} и уменьшения G , а также положение T_R для стекла $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ находятся на 30 К выше, чем для стекла $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$. Это значит, что среди исследованных нами стекол жесткость структурной сетки стекла $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$

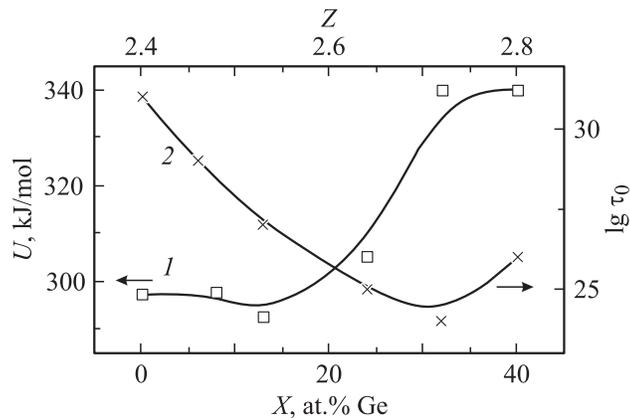


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров α -процесса механической релаксации стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$: 1 — $U = f(x)$; 2 — $\lg \tau_0 = f(x)$.

максимальна и несколько уменьшается при возрастании координационного числа Z в интервале 2.7–2.8. Для этого же стекла значения параметра τ_0 минимальны и, следовательно, эффективный объем релаксатора α -процесса для $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ также минимальный [9].

Из рис. 3 видно, что при монотонном возрастании концентрации атомов германия в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ зависимости $U = f(x)$ и $\tau_0 = f(x)$ не являются монотонными. В интервале концентраций $x = 0$ –13 at.% Ge энергия активации изменяется очень слабо и в зависимости от состава равна 290–300 kJ/mol. В интервале $x = 24$ –32 at.% Ge параметр U скачкообразно возрастает от 305 до 340 kJ/mol и принимает максимальное значение в стекле $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$. Интенсивное возрастание энергии активации U в интервале координационного числа $Z = 2.64$ –2.72 ($x = 24$ –32 at.% Ge) свидетельствует о перераспределении или существенном изменении механизмов внутреннего трения данных стекол в интервале α -процесса релаксации и может являться характерной особенностью некристаллических материалов в области структурного фазового перехода, одним из которых является система $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ [2]. Учитывая особенности стеклообразования в системе Ge–As–S [7], а также закономерности высокотемпературной α -релаксации в некристаллических материалах [4,9,11], можно утверждать, что основными структурными единицами, размораживание подвижности которых обуславливает α -процесс релаксации в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ с большим содержанием Ge, являются комплексы $\text{GeS}_{2/2}$ и $\text{GeS}_{4/2}$. Поскольку температурная область размягчения GeS находится ниже, чем для GeS_2 , можно допустить, что уменьшение температуры T_R для стекла $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{S}_{60}$ по сравнению с $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{S}_{60}$ связано с возрастанием концентрации структурных единиц $\text{GeS}_{2/2}$ относительно концентрации $\text{GeS}_{4/2}$.

В стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ с малым содержанием германия, как и в стехиометрическом соединении As_2S_3 [11], α -процесс релаксации обусловлен размораживанием подвижности структуры, образованной в основном струк-

турными единицами $\text{AsS}_{3/2}$. При возрастании концентрации германия в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ происходит топологический фазовый переход от двухмерной структуры стекла, подобной As_2S_3 , до трехмерной, подобной GeS_2 [2]. С этими структурными преобразованиями коррелирует концентрационная зависимость энергии активации α -процессами релаксации (рис. 3). Поэтому за точку структурного фазового перехода можно принять значение концентрации x_p , при которой зависимость $U = f(x)$ имеет точку перегиба. Для исследованных стекол данная точка попадает в область концентраций $x = 0.25$ –0.27 at.% Ge, что хорошо согласуется с результатами работы [2] ($Z = 2.67$).

4. Выводы

Таким образом, на основании исследований температурно-частотных зависимостей внутреннего трения и модуля сдвига стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ выявлено, что в области низких температур наблюдается максимум внутреннего трения релаксационного типа, который обусловлен локальной релаксацией структуры стекол в областях дефектных атомов мышьяка. При удалении от СФП (в обе стороны) релаксационный максимум на зависимостях $Q^{-1}(T)$ уменьшается и исчезает. В области $Z = 2.67$ происходит скачок энергии активации α -процесса релаксации.

Возрастание координационного числа Z в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в области выше СФП приводит к возникновению диссипативного процесса нерелаксационного типа при 300–360 К, обусловленного наличием в данных стеклах избыточных атомов германия.

Список литературы

- [1] Д.Г. Семак, В.М. Ризак, И.М. Ризак. Фото- и термоструктурные преобразования халькогенидов. Закарпаття, Ужгород (1999). 392 с.
- [2] К. Tanaka. Phys. Rev. В **39**, 1270 (1989).
- [3] В.С. Биланич. Автореф. канд. дисс. Изд-во Ужгород. ун-т, Ужгород (1993).
- [4] В.С. Биланич, Н.Д. Байса, В.М. Ризак, И.М. Ризак, В.М. Головей. ФТТ **45**, 80 (2003).
- [5] Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Мир, М. (1969). Т. 3. Ч.А. 579 с.
- [6] В.С. Биланич, А.А. Горват, И.Д. Турияница. УФЖ **39**, 593 (1994).
- [7] З.У. Борисова. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Изд-во ЛГУ, Л. (1983). 344 с.
- [8] Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленев. Физика и механика полимеров. Высш. шк., М. (1983). 391 с.
- [9] Г.М. Бартенев, Д.С. Сандитов. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Наука, Новосибирск (1986). 243 с.
- [10] В.С. Биланич, Н.Д. Байса, В.М. Ризак, И.М. Ризак, В.М. Головей, В.М. Соломон. УФЖ **24**, 396 (2002).
- [11] В.С. Биланич, А.А. Горват. Физика и химия стекла. **24**, 825 (1998).