

Акустическая эмиссия в халькогенидном стекле $\text{Ge}_{0.18}\text{As}_{0.28}\text{Se}_{0.54}$

© Я.М. Олих

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 10 марта 1998 г.)

Исследовано влияние структурных релаксаций, вызванных изменением температуры, а также индуцированных внешним ультразвуковым нагружением, на скорость упругих волн и спектр акустических шумов в халькогенидном стекле $\text{Ge}_{0.18}\text{As}_{0.28}\text{Se}_{0.54}$. Впервые обнаруженное акустостимулированное "смягчение" стекла и сигналы акустической эмиссии позволяют предложить данную методику для исследования структурных изменений в стеклоподобных материалах.

Известно, что халькогенидные стекла являются перспективными акустооптическими материалами с высокой радиационной, лучевой и химической стабильностью. Хотя по своей природе стекло, находясь в переохлажденном состоянии при низких температурах, характеризуется внутренним термодинамическим равновесием, в то же время оно является метастабильным по отношению к кристаллическому состоянию и существует принципиальная возможность реализации различных структурных конфигураций одного и того же состава [1]. Число возможных состояний значительно возрастает для многокомпонентных (тройных и более) составов. Например, в случае исследованной нами системы халькогенидного стекла (ХГС) $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ для большинства составов наряду с полимерными цепями одновременно реализуются также дву- и трехмерные структурные группы [2]. Это значит, что существует возможность их фазового преобразования, в том числе и в зависимости от внешних факторов.

В дополнение к известным структурно-чувствительным методикам исследования стекла [1] эффективными оказываются измерения акустических характеристик в широких температурном и частотном интервалах [3,4]. Поскольку ранее, насколько нам известно, сигналы акустической эмиссии (АЭ) в стеклообразных материалах не наблюдались, АЭ-методики, как особо чувствительные к структурным изменениям в твердых телах (ТТ) вообще, представляются также весьма перспективными для ХГС в частности.

В связи с этим целью данной работы является выяснение принципиальной возможности применения методики АЭ для изучения структурных релаксаций в ХГС в процессе изменения температуры и внешнего ультразвукового (УЗ) нагружения на образец и сопоставления этих данных с результатами акустических измерений.

Акустическая эмиссия ТТ в предшествующем разрушению состоянии достаточно хорошо исследована [5]. Именно действие на ТТ разных внешних факторов вызывает возрастание внутренних напряжений, которые достигают в некоторых областях образца предельных величин и ведут к образованию дефектов или их агрегировке. Часть энергии, которая освобождается в результате структурных преобразований, переходит в

энергию упругих колебаний, которые распространяются в исследуемом образце в виде АЭ. Для всех известных в кристаллах механизмов АЭ характерны локальное изменение удельного объема и скачок плотности. Отсюда необходимым условием возникновения АЭ является локальность действия источника.

Существует возможность и акустостимулированной АЭ в ТТ, вызванной процессами дефектообразования при интенсивном УЗ-нагружении [6,7]. Наличие среднего порядка в стекле в этом смысле сближает его с кристаллами. Как раз для составов GeAsSe с $\langle m \rangle = 2.6$ наблюдается значительное возрастание корреляционного размера среднего порядка [4].

1. Образцы и методика эксперимента

Выбор образцов и состава ХГС системы $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ для решения поставленной задачи определялся минимальной энергией активации процессов структурных преобразований, необходимой для экспериментального наблюдения АЭ в условиях УЗ-нагружения.

Ранее [2], при исследовании влияния структурных изменений, связанных с варьированием химического состава в ХГС $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ ($0 < x < 0.3$, $0.1 < y < 0.4$), на его упругие свойства, было показано, что для составов с изменением $\langle m \rangle = [2 + 2x + y]$ в интервале $2.4 < \langle m \rangle < 2.78$ изучаемые равновесные физико-химические параметры (плотность, удельный молекулярный объем, упругие модули) стабилизируются, становятся не зависящими от состава. Однако при этом динамические характеристики (термические коэффициенты теплового расширения и скорости звука) возрастают, что косвенно свидетельствует об уменьшении степени связности сетки стекла [1]. В результате для данных составов реализуются более благоприятные условия структурной релаксации и наблюдается перколяционный фазовый переход.

Важным фактором для выбора состава $\text{Ge}_{0.18}\text{As}_{0.28}\text{Se}_{0.54}$ оказалось наличие температурных ($T = 300 \text{ K}$) аномалий акустических характеристик (рис. 1), которые подтверждали предрасположенность материала к структурным преобразованиям уже при комнатных температурах.

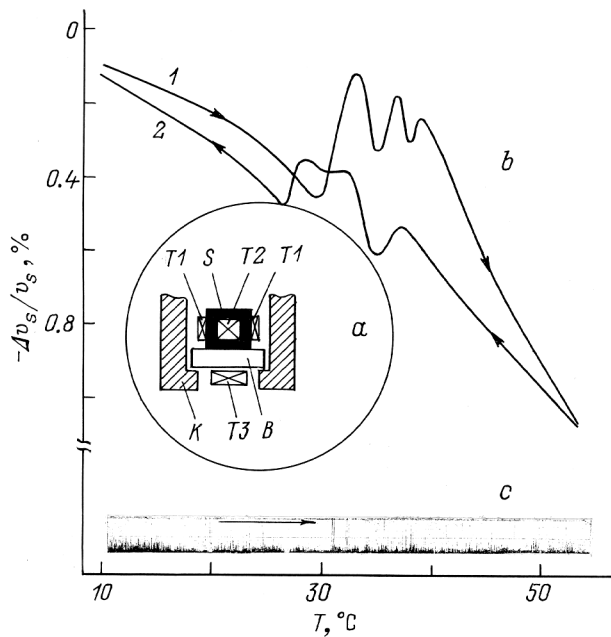


Рис. 1. *a*) Схема монтажа образца в криостате (*K*). *S* — образец, *B* — буферная пластина из плавяного кварца, *T1* — УЗ-преобразователи ($F_1 = 13.2$ MHz) для измерения скорости ультразвука, *T2* — УЗ-преобразователь ($F_2 = 0.7$ MHz) для измерения сигналов АЭ, *T3* — УЗ-преобразователь ($F_3 = 3.2$ MHz) для УЗ-нагружения. *b*) Температурные зависимости v_s в $\text{Ge}_{0.18}\text{As}_{0.28}\text{Se}_{0.54}$ (продольные волны, $F_1 = 13.2$ MHz). УЗ-интенсивность $W_s = 0$. 1 — при увеличении температуры, 2 — при уменьшении температуры. Скорость изменения температуры — 0.4 K/min. *c*) Спектр сигналов АЭ в процессе нагрева образца.

Образцы были изготовлены в форме прямоугольных параллелепипедов размером $6 \times 6 \times 10$ mm. Для электрического контакта с УЗ-преобразователями *T1* и *T2* на поверхность образца со всех сторон напылялся индий. Определенной особенностью эксперимента являлась возможность одновременного измерения скорости распространения УЗ-волн и сигналов АЭ при изменении температуры образца, а также при УЗ-нагружении. Температура образца контролировалась с помощью медьконстантановой термопары. Схема монтажа образца приведена на рис. 1, *a*.

Скорость УЗ v_s измерялась импульсным фазовым методом [8] с помощью пьезоэлектрических преобразователей *T1* ($F_1 = 13.5$ MHz), интенсивность сигналов АЭ N_e — с помощью *T2* ($F_2 = 0.7$ MHz) и прибора АФ-15. Температурные измерения v_s и N_e проводились в динамическом режиме при постоянной скорости изменения температуры и с автоматической регистрацией самописцем. УЗ-нагружение образца осуществлялось с помощью преобразователя *T3* ($F_3 = 3.2$ MHz) через буферную пластину *B*, необходимую для тепловой и электрической развязки. Отметим, что выбор геометрии эксперимента — взаимортогональность расположения преобразователей *T1–T3*, работающих на продольных

волнах в разнесенных по частоте диапазонах, — практически исключал прямое деформационное или электромагнитное влияние их друг на друга. Контрольный эксперимент на нейтральном образце германия подтвердил это.

Поскольку при включении достаточно интенсивной УЗ-нагрузки W_s наблюдалась релаксация скорости звука (время релаксации $\tau_v = 1–10$ s), измерения v_s в зависимости от W_s выполнялись в установившемся режиме. Погрешность определения $\Delta v_s/v_s$ не превышала 0.05%.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *b* приведены результаты температурных измерений v_s при увеличении температуры (кривая 1) и при ее уменьшении (кривая 2). На рис. 1, *c* представлена величина $N_e(t)$ при $W_s = 0$. Видно, что 1) в интервале температур $\Delta T = 30–40^\circ\text{C}$ на зависимости $v_s(T)$ проявляется характерный немонотонный участок в виде размытого многомодового пика. При нагреве образца выше 50°C примерно в 2 раза увеличивается температурный коэффициент $Tv_s = (1/v_s)\partial v_s/\partial T$; 2) в зависимости от направления изменения температуры наблюдается гистерезис формы, положения и амплитуды пика $v_s(T)$ с медленной (часы) релаксацией к исходному положению. Термоциклирование приводит к подавлению пика; 3) сигналы АЭ не наблюдаются ни при нагреве, ни при охлаждении образца, в том числе и при варьировании скорости нагрева от 0.4 до 2 K/min.

На рис. 2 приведены зависимости от амплитуды УЗ-деформации (от W_s) скорости УЗ v_s (*a*), амплитуды A_e^m и времени релаксации τ_e импульсов АЭ (*b*) а также, показаны временные спектры АЭ (*c*). Обобщая эти результаты, отметим, что 1) наблюдается многопороговый эффект амплитудно-зависимого уменьшения v_s , при этом как значения пороговой УЗ-интенсивности $W_s^c = 0.4–0.8$ W/cm², так и крутизна зависимости v_s от W_s зависят от предыстории образца, при последующих циклах УЗ-нагружения (кривые 2 и 2') уменьшаются W_s^c , $\Delta v_s/v_s$ и крутизна $v_s(W_s)$; 2) в зависимости от направления изменения УЗ-нагрузки образца наблюдается амплитудный гистерезис $v_s(W_s)$, релаксация упругих свойств к исходному состоянию очень медленная (десятки часов) и неполная; 3) при увеличении $W_s > W_s^c$ зарегистрированы сигналы АЭ. Временной процесс развития АЭ характеризуется двумя стадиями. Вначале при включении W_s происходят быстрое ($\tau < 0.2$ s) нарастание амплитуды импульсов АЭ до максимального значения A_e^m (кривая 3) и продолжительное (в течение $\tau_e = 0.3–0.5$ s) развитие АЭ при постоянной A_e^m (кривая 4). Затем следует медленный спад — до шумового уровня A_n , практически не зависящего ни от W_s , ни от времени. В дальнейшем на фоне непрерывного шумового спектра A_n наблюдаются редкие одиночные всплески АЭ.

Рассмотрим возможный механизм наблюдаемых структурных изменений в $\text{Ge}_{0.18}\text{As}_{0.28}\text{Se}_{0.54}$. В результате пре-

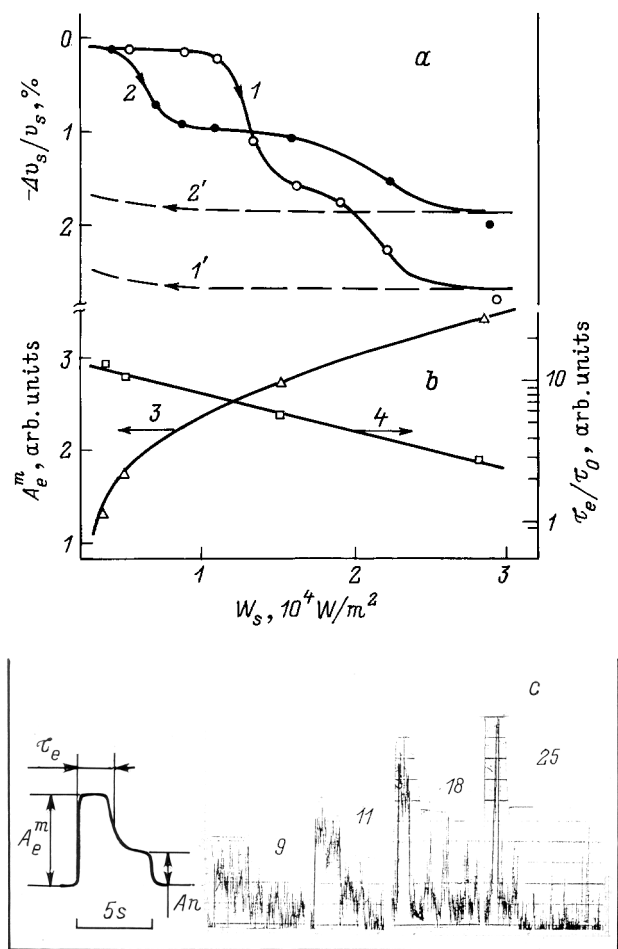


Рис. 2. Амплитудные (от W_s) зависимости v_s в течение двух последовательных циклов УЗ-нагружения (1, 2) и разгрузки (1', 2') соответственно (а) параметров АЭ: амплитуды A_e^m (3) и времени релаксации τ_e (4) (b). с — спектры сигналов АЭ при УЗ-нагружении, числа в правом верхнем углу осциллограмм АЭ соответствуют напряжению на УЗ-преобразователе T_3 (в В), на вставке — введенные обозначения параметров АЭ.

дыдущих исследований данной системы было показано, что для составов, близких к изучаемому в работе характерно сосуществование планарных кластеров As_2Se_3 и Ge_2Se_4 , поперечно "сшиваемых" мостиковыми атомами Se ("мягкая сетка") и Ge ("жесткая сетка"). С ростом координационного числа $\langle m \rangle$, связанного с увеличением относительной доли атомов Ge, происходит увеличение жесткости каркаса, уменьшаются Tv_s [2–4].

Исходя из приведенных выше экспериментальных результатов, можно предположить обратное: что в результате термических и акустостимулированных структурных преобразований происходит сдвиг в распределении всевозможных структурных единиц в сторону состава стекла данной системы с меньшим $\langle m \rangle$, сдвиг фазового равновесия в сторону As и Se. По-видимому, эффективная величина координационного числа $\langle m \rangle$ не является величиной постоянной для данного состава стекла, а

зависит от конкретной его структуры при определенных внешних условиях.

При УЗ-нагружении вблизи $T = T_c$ такой сдвиг должен усиливаться, вклад связей As–As и/или Se–Se увеличиваться. Экспериментальным подтверждением этого вывода можно считать факт более значительного уменьшения v_s при УЗ-нагружении ($> 2\%$) по сравнению с температурным — (0.8%) (ср. рис. 1 и 2). Разрыв связей и/или их "сшивание" может сопровождаться выделением энергии, которая уходит на генерацию сигналов АЭ. Например, в результате реакции $2 \text{Ge-Se} - \text{Ge-Ge} + \text{Se-Se}$ освобождается 35 kJ/mol [1]. Условием продолжения процесса АЭ после этапа акустостимулированного истощения реакций с ближайшими связями за время τ_e является их предварительная диффузия. Изучение температурных и амплитудных характеристик АЭ должно прояснить этот вопрос.

Действительно, релаксация структуры в стекле в новое состояние, отделенное от исходного барьером U_b , описывается уравнением [1]

$$\tau = \tau_0 \exp[(-U_b)/kT]. \quad (1)$$

Полагая, что эффект УЗ-взаимодействия приводит к формальному снижению U_b посредством акустодеформационного потенциала γ_s

$$U_b^{\text{ef}} = (U_b - \gamma_s W_s), \quad (2)$$

а $\tau = \tau_e(W_s)$, из рис. 2, b с учетом (1) и (2) находим $U_b = 0.05 \text{ eV}$, $\gamma_s = 2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \text{c}$, $\tau_0 = 0.1 \text{ c}$. Полученное значение $U_b = 0.05 \text{ eV}$ имеет смысл энергии активации и, согласно механизмам релаксации [1,9–11], вероятно, соответствует процессам мелкокомасштабных деформаций сетки за счет сегментальной подвижности структуры в областях локального разупорядочения. При выключении УЗ-нагружения структура стекла очень медленно релаксирует в исходное состояние. Однако при циклическом нагружении система "стабилизируется", и зависимость v_s от УЗ резко уменьшается. Сигналы АЭ наблюдаются лишь на начальных этапах УЗ-воздействия. Отсутствие АЭ в пределах чувствительности используемой аппаратуры ($10 \mu\text{V}$) при температурных измерениях (рис. 1, c) объясняется, на наш взгляд, размытостью температурной области фазовых преобразований в стекле ($T \sim 20 \text{ K}$) и определенной случайностью актов структурных превращений во времени и пространстве. В то же время УЗ-деформация не только индуцирует такие преобразования, а и "синхронизирует" их по всему объему образца.

В заключение отметим, что сигналы АЭ наблюдались нами при комнатной температуре в условиях УЗ-нагружения и на иных образцах данной системы с $\langle m \rangle > 2.5$, например в $\text{Ge}_{0.22}\text{As}_{0.32}\text{Se}_{0.46}$, а также в ряде случаев при низкотемпературных (100–200 К) аномалиях акустических характеристик.

Таким образом, в работе разработана методика комплексного исследования акустических характеристик и АЭ в ХГС, в том числе и при УЗ-нагрузении.

Впервые для стеклообразных материалов обнаружено влияние УЗ-нагружения на упругие свойства ХГС и сигналы АЭ. Исследован временной спектр АЭ, который состоит из двух компонент: импульсной, "взрывной" эмиссии и непрерывного шума. Предполагается, что "взрывная" компонента связана с переориентацией (разрыв и "сшивание") части слабых молекулярных связей между слоистыми структурными фрагментами, а шумовая — с диффузией оборванных связей и их залечиванием. Обнаруженные амплитудная зависимость $v_s(W_s)$ и, особенно, АЭ в ХГС $\text{Ge}_{0.18}\text{As}_{0.28}\text{Se}_{0.54}$ при УЗ-нагружении подтверждают безусловно высокую лабильность структуры исследованной системы ХГС уже при комнатной температуре.

Предложен механизм акустостимулированных структурных преобразований в стеклообразных материалах, заключающийся в снижении потенциальных барьеров при конфигурационных переориентациях. Показано, что с помощью методики АЭ можно определять энергию активации релаксационного процесса. Однако имеющиеся экспериментальные данные не позволяют однозначно определить механизм и установить характер процессов релаксации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований ГКНТ Украины.

Список литературы

- [1] А. Фельд. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Мир, М. (1986). 556 с.
- [2] С.Д. Гапаченко, Я.М. Олих, В.А. Базакуца, В.П. Пинзеник, В.И. Белозерцева. ФТГ **35**, 2, 465 (1993).
- [3] К. Такака. J. Non.-Cryst. Sol. **97/98**, 391 (1987).
- [4] В.А. Базакуца, С.Д. Гапаченко, Я.М. Олих, О.В. Лукша, В.П. Иваницкий, В.И. Белозерцева, В.П. Пинзеник. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 2, 91 (1993).
- [5] А.С. Трипалин, С.И. Буйло. Акустическая эмиссия. Физико-механические аспекты. Изд-во Рост. ун-та (1982). 160 с.
- [6] В.А. Калитенко, О.А. Коротченков, И.Я. Кучеров, И.В. Островский, В.М. Перга. УФЖ **30**, 9, 1358 (1985).
- [7] В.А. Калитенко, Я.М. Олих, В.М. Перга. УФЖ **33**, 5, 788 (1988).
- [8] Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, Б. Чик. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. Мир, М. (1972). 307 с.
- [9] И. Хопкинс, К. Керкджиан. Спектры релаксации в твердых полимерах и стеклах. В кн.: Физическая акустика. Пер. с англ. Мир, М. (1969). Т. IIБ. 420 с.
- [10] Г.М. Бартенев, Д.С. Сандитов. Релаксационные процессы в стеклоподобных системах. Наука, Новосибирск (1986). 235 с.
- [11] В.С. Биланич, А.А. Горват, И.М. Юркин, В.И. Фелелаш. УФЖ **35**, 12, 1841 (1990).