

# 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.

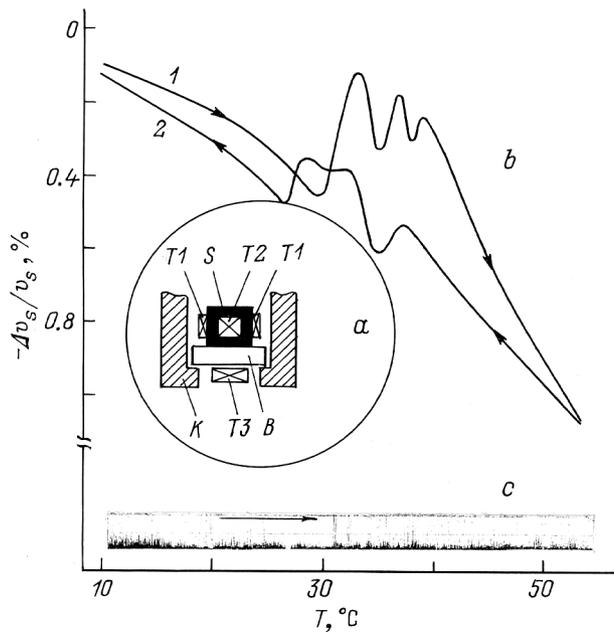
Существует возможность и акустостимулированной АЭ в ТТ, вызванной процессами дефектообразования при интенсивном УЗ-нагружении [6,7]. Наличие среднего порядка в стекле в этом смысле сближает его с кристаллами. Как раз для составов  $\text{GeAsSe}$  с  $\langle m \rangle = 2.6$  наблюдается значительное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

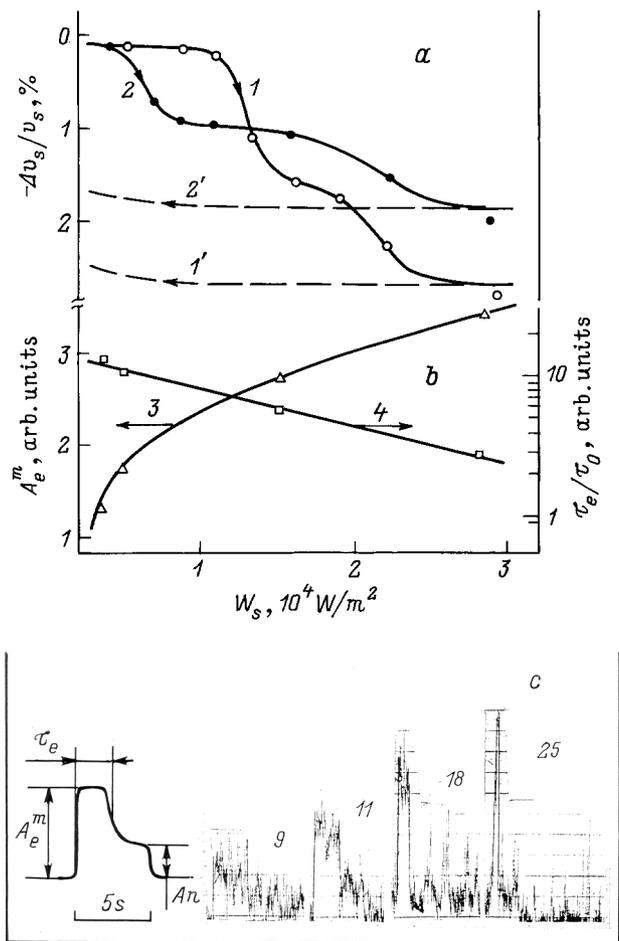
Поскольку при включении достаточно интенсивной УЗ-нагрузки  $W_s$  наблюдалась релаксация скорости звука (время релаксации  $\tau_v = 1–10$  s), измерения  $v_s$  в зависимости от  $W_s$  выполнялись в установившемся режиме. Погрешность определения  $\Delta v_s/v_s$  не превышала 0.05%.

## 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  $50^\circ\text{C}$  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  $\tau_e$  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/cm<sup>2</sup>, 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  $\tau_e$  (4) (b). c — 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  $2 Ge-Se - Ge-Ge + Se-Se$  освобождается  $35 \text{ kJ/mol}$  [1]. Условием продолжения процесса АЭ после этапа акустостимулированного истощения реакций с ближайшими связями за время  $\tau_e$  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  $\gamma_s$

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

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 ( $T=20 \text{ K}$ ) 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  $Ge_{0.22}As_{0.32}Se_{0.46}$ , а также в ряде случаев при низкотемпературных (100–200 K) 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).