

УДК 534.2; 539.2

© 1993

ОСОБЕННОСТИ УПРУГИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ ВБЛИЗИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

С. Д. Гапochenко, Я. М. Олих, В. А. Базакуца,
В. П. Пинзенник, В. И. Белозерцева

В результате исследования упругих свойств ХГС $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ установлено, что экспериментальные зависимости $E(\langle m \rangle)$ и $G(\langle m \rangle)$ существенно отличаются от соответствующих теоретических зависимостей. Полученные результаты могут быть интерпретированы в рамках кластерной модели структуры стекла. Возможной причиной аномального поведения зависимостей модулей упругости от $\langle m \rangle$ в интервале $2.64 \leq \langle m \rangle \leq 2.78$ является микрофазовое разделение в исследуемых сплавах, стимулированное образованием связей As—As.

Ранее [1] при рассмотрении упругих свойств непрерывных случайных сетей в приближении поля случайных сил было установлено существование структурного фазового перехода при среднем координационном числе $\langle m \rangle_{\text{кр}} = 2.4$ (где $\langle m \rangle$ для стекол типа $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ определяется по формуле $\langle m \rangle = 2 + 0.02x + 0.01y$), который обусловлен перколяционным процессом и проявляется в различном характере зависимости упругих модулей от $\langle m \rangle$ при $\langle m \rangle < \langle m \rangle_{\text{кр}}$ и $\langle m \rangle > \langle m \rangle_{\text{кр}}$. Экспериментальная проверка этой теории подтвердила ее качественно. Однако для различных стеклообразующих систем наблюдались различные $\langle m \rangle_{\text{кр}}$ [2, 3]. Учет сил слабого взаимодействия (ван-дер-ваальсовых сил и сил, обусловленных взаимодействием четырех соседей) [4] привел к отсутствию сингулярности на зависимостях модулей упругости от $\langle m \rangle$ при $2 < \langle m \rangle < 4$, что также не вполне согласуется с имеющимися экспериментальными результатами. Возможно, причиной этого расхождения являются структурные особенности реальных стекол, не учитываемых теорией.

Цель данной работы состояла в исследовании упругих свойств халькогенидных стекол (ХГС) $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ ($0 < x < 30$, $10 < y < 40$) с монотонным увеличением содержания Ge и As. Как известно [4], в стеклообразных сплавах Ge, As и Se подчиняются правилу «8—N» (где N — номер группы, в которую входит данный элемент), что позволяет считать исследуемые стекла близкими к модельным системам. Составы стекол и соответствующие им $\langle m \rangle$ приведены в таблице.

Стекла (масса слитков ≈ 30 г) готовились сплавлением исходных элементов в вакуумированных (10^{-3} мм рт. ст.) кварцевых ампулах при температуре 950°C в течение 24 ч. Для обеспечения полного перемешивания расплавов применялось периодическое вращение ампул. Сплавы охлаждались в режиме остывающей печи.

Образцы для акустических измерений изготавливались в виде прямоугольных параллелепипедов размером $5 \times 5 \times 15$ мм. Плоскопараллельность противоположных граней обеспечивалась не хуже 10^{-5} рад. Измерения продольной v_l и поперечной v_t скоростей распространения ультразвуковой (УЗ) волны выполнены резонансным методом с использованием УЗ преобразователей из ниобата лития $Y + 36^\circ$ и $Y - 17^\circ$ срезов соответственно в интервале частот 5—9 МГц при ком-

Состав	$\langle m \rangle$	ρ , кг/м ³	K, ГПа	ν
As ₁₀ Se ₉₀	2.1	4350	10.2	0.33
Ge _{4.5} As _{14.5} Se ₈₁	2.235	4390	10.5	0.31
Ge ₁₀ As ₂₀ Se ₇₀	2.4	4490	11.8	0.30
Ge _{13.5} As _{23.5} Se ₆₄	2.51	4480	12.0	0.28
Ge ₁₈ As ₂₈ Se ₅₄	2.64	4470	11.6	0.26
Ge _{22.5} As _{32.5} Se ₄₅	2.78	4500	12.9	0.29
Ge ₂₇ As ₃₇ Se ₃₆	2.91	4600	16.0	0.23
Ge ₃₀ As ₄₀ Se ₃₀	3	4700	15.9	0.22

натной температуре ($T = 300$ К). Погрешность определения ν_l и ν_t была не более 1%. Разброс значений скоростей УЗ волны для 3—4 образцов одного состава составлял 2—4%. Плотность ρ стекол измерялась методом гидростатического взвешивания в CCl_4 . Погрешность измерения ρ не превышала 1%. Модули упругости (модуль Юнга E , модуль сдвига G , модуль вестороннего сжатия K) и отношение Пуассона ν определялись по стандартным формулам [5]. Значения K и ν представлены в таблице. Графики зависимостей E ($\langle m \rangle$) и G ($\langle m \rangle$) представлены на рис. 1 и 2 соответственно. На вставках к рис. 1, 2 приведены теоретические зависимости E ($\langle m \rangle$) и G ($\langle m \rangle$) соответственно, рассчитанные Thorpe et al. [4] для стекол типа $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$.

Из рис. 1, 2 следует, что для исследованных стекол характерны существенно более низкие по сравнению с теоретическими значения упругих модулей. Причем для сплавов с $\langle m \rangle > 2.78$ наблюдается более резкое изменение модулей упругости в зависимости от $\langle m \rangle$, чем для сплавов с более низкой координацией. Теоретические зависимости E ($\langle m \rangle$) и G ($\langle m \rangle$) получены для модели непрерывной случайной химически упорядоченной сетки. Однако многочисленные экспериментальные данные, в частности рамановской [6, 7] и мессбауэровской [8] спектроскопии, свидетельствуют о наличии в ХГС среднего порядка (в масштабе 10—20 Å). Согласно кластерной модели структуры стекла, предложенной Phillips [7], существенное нарушение химического порядка обуславливает тенденцию к образованию двумерных молекулярных кластеров. Как следует из [9], в стеклах системы Ge—As—Se можно выделить три области составов, различающихся характерными структурными единицами (с. е.) (области A, B и C на рис. 3). Средние координационные числа стекол, соответствующих границам областей для линии, на которой лежат исследованные нами составы, равны ≈ 2.5 и ≈ 2.7 . Для сплавов с $\langle m \rangle < 2.64$ можно предположить существование планарных кластеров на основе с. е. $GeSe_{4/2}$ и $AsSe_{3/2}$ [7], которые являются основными с. е. в области A ($2.1 \leq \langle m \rangle \leq 2.5$). До тех пор пока имеется возможность связывания таких класте-

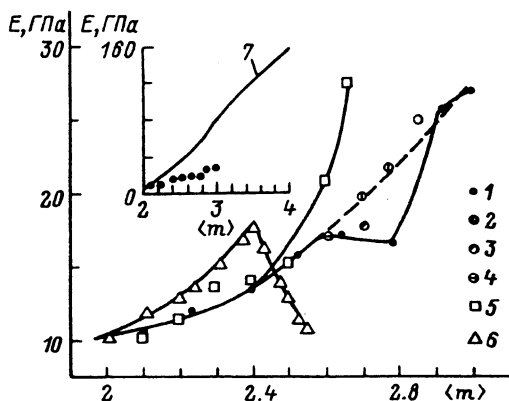


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга (E) от среднего координационного числа ($\langle m \rangle$) для ХГС $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$.

1 — наши результаты ($f = 5.9$ МГц, $T = 300$ К); 2 — ($m = 2.7$ ($x = 30, y = 10$), ($m = 2.77$ ($x = 37, y = 3$), ($m = 2.85$ ($x = 35, y = 15$)) [16]; 3 — ($m = 2.7$ ($x = 20, y = 30$)) [2]; 4 — ($m = 2.6$ ($x = 24, y = 12$)) [17]; 5 — $y = 0$ [12]; 6 — $x = 0$ [12]; 7 — теоретическая зависимость E ($\langle m \rangle$) [4].

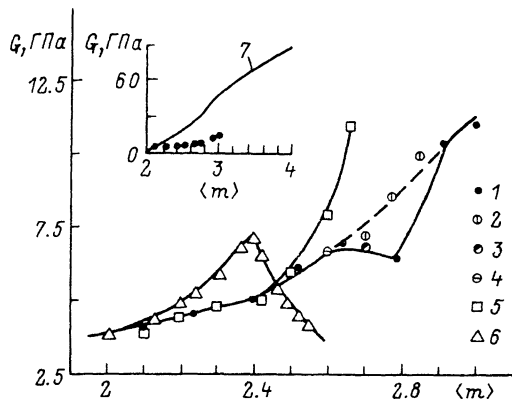


Рис. 2. Зависимость модуля сдвига $G(\langle m \rangle)$ от среднего координационного числа $\langle m \rangle$ для ХГС $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$.

1 — наши результаты ($f = 5-9$ МГц, $T = 300$ К); 2 — $\langle m \rangle = 2.7$ ($x = 30, y = 10$), $\langle m \rangle = 2.77$ ($x = 37, y = 3$), $\langle m \rangle = 2.85$ ($x = 35, y = 15$) [16]; 3 — $\langle m \rangle = 2.7$ ($x = 20, y = 30$) [3]; 4 — $\langle m \rangle = 2.6$ ($x = 24, y = 12$) [17]; 5 — $y = 0$ [12]; 6 — $x = 0$ [12]; 7 — теоретическая зависимость $E(\langle m \rangle)$ [4].

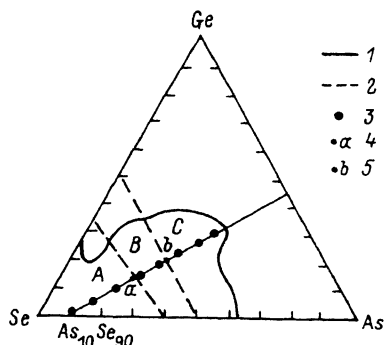


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Ge—As—Se.

1 — граница области стеклообразования [9]; 2 — границы областей, различающихся основными структурными единицами [1]; 3 — исследованные составы; 4 — $\langle m \rangle = 2.5$ (рассчитано нами); 5 — $\langle m \rangle = 2.7$ (рассчитано нами).

ров цепями или атомами Se, сетка стекла остается «мягкой» (нет упругих сил между кластерами из-за наличия «шарнирных» связей —Se—), что может приводить к наблюдаемому расхождению экспериментальных и теоретических результатов. Резкое увеличение значений модулей упругости стекол с $\langle m \rangle > 2.78$, принадлежащих области C ($\langle m \rangle \geq 2.7$), очевидно, является следствием образования трехмерной структуры за счет появления более жестких гомеопольных связей Ge—As [9]. Следует отметить, что наши результаты в принципе согласуются с полученными ранее [10, 11] композиционными зависимостями модулей упругости стекол систем Ge—As—S, Ge—Sb—S (модули упругости слабо изменяются при $\langle m \rangle \leq 2.67$ и резко возрастают при $\langle m \rangle \geq 2.67$). Таким образом, можно предположить, что в области $2.64 \leq \langle m \rangle \leq 2.78$ имеет место упругий фазовый переход от молекулярных к поперечно-связанным структурам.

Особый интерес представляет аномальное поведение зависимостей $E(\langle m \rangle)$, $G(\langle m \rangle)$ и $K(\langle m \rangle)$ в диапазоне $2.64 \leq \langle m \rangle \leq 2.78$ (область B — $2.5 \leq \langle m \rangle \leq 2.7$), не предсказываемое теорией и не наблюдаемое, например, для стекол системы Ge—As—S [10]. В стеклах с такими $\langle m \rangle$ возможно восстановление соединений As соединениями Ge низкой степени окисления: GeSe может отбирать халькоген у As_2Se_3 для образования GeSe₂, что приводит к образованию с. е., обогащенных As. Таким образом могут существовать GeSe, GeSe₂, As₂Se₃, As₄Se₄ [9]. Этот процесс, по-видимому, приводит к разрыхлению сетки стекол. В связи с этим целесообразно рассмотреть упругие свойства стекол бинарных систем As—Se и Ge—Se; графики зависимостей $E(\langle m \rangle)$ и $G(\langle m \rangle)$ [12] представлены на рис. 1, 2, кривые 3 и 4 соответственно. Характерной особенностью этих зависимостей является диаметрально противоположный характер изменения модулей упругости с ростом $\langle m \rangle$ для составов с $\langle m \rangle > 2.4$ (резкое уменьшение для стекол As—Se и резкое увеличение для стекол Ge—Se). В системе As—Se сплавы с $\langle m \rangle > 2.4$ характеризуются избытком As по сравнению со стехиометрическим составом As₂Se₃ ($\langle m \rangle = 2.4$). На основании данных по ИК-поглощению в этих стеклах установлено существование с. е. AsSe_{3/2} и AsSe_{4/4} [13]. Следовательно, уменьшение жесткости сетки стекла может быть связано с реализацией связей As—As, приводящих к разрыхлению структуры. Резкое увеличение упругости стекол Ge—Se может быть обусловлено образованием трехмерной структуры за счет

поперечного сшивания полимерных цепей Se_n атомами Ge. Из рассмотрения упругих свойств стекол $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ с примерно одинаковыми значениями $\langle m \rangle$ следует, что увеличение содержания As приводит к некоторому уменьшению жесткости стеклообразной сетки (некоторые литературные данные приведены на рис. 1, 2). Немиловым и др. [14] было показано, что в приближении справедливости потенциала Ми—Грюнауэна ($U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$) для изотропных сред $\nu = (1/2)(mn - 6)/(mn + 3)$. Следовательно, имеется корреляция в изменениях межатомного взаимодействия и структуры. Как следует из зависимости $\nu(\langle m \rangle)$ (см. таблицу) для стекол с $2.1 \leq \langle m \rangle \leq 2.64$ наблюдается уменьшение ν с ростом $\langle m \rangle$, что свидетельствует об усилении межатомного взаимодействия. При $2.64 \leq \langle m \rangle \leq 2.78$ наблюдается возрастание ν в зависимости от $\langle m \rangle$. Такое поведение $\nu(\langle m \rangle)$ может быть признаком ликвации в стеклах [15], которая, однако, не наблюдается в исследованных сплавах. Поэтому можно предположить, что характер изменения ν в этом интервале $\langle m \rangle$ обусловлен микрофазовым разделением в стеклах, стимулированным образованием связей As—As. Вероятно, степень влияния данного явления на упругие свойства стекол зависит от соотношения Ge и As при одинаковом содержании Se.

Список литературы

- [1] Thorpe M. F. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1985. V. 76. P. 109—116; He H., Thorpe M. F. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 64. N 19. P. 107—110.
- [2] Duquesne J. Y., Bellessa G. // *Europhys. Lett.* 1989. V. 9. N 5. P. 453—458.
- [3] Mahadevan S., Giridhar A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1989. V. 110. P. 118—121.
- [4] Thorpe M. F., Cay Y. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1989. V. 114. P. 19—24.
- [5] Farley J., Saunders G. A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1975. V. 18. P. 417—427.
- [6] Bridenbaugh P. M., Espinosa G. P., Griffiths J. E., Phillips J. C., Remeika J. // *Phys. Rev. B*. 1979. V. 20. P. 4140—4145.
- [7] Phillips J. C. // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 21. N 12. P. 5724—5732; *J. Non-Cryst. Solids*. 1981. V. 43. P. 37—77.
- [8] Stevens M., Grothaus J., Boolchand P. // *Sol. State Commun.* 1983. V. 74. N 3. P. 199—202.
- [9] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
- [10] Tanaka K. // *Sol. State Commun.* 1986. V. 60. N 4. P. 295—299.
- [11] Mahadevan S., Giridhar A., Singh A. K. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. V. 57. P. 423—428.
- [12] Дембовский С. А., Чернов А. П. // Материалы I Всесоюзного симпозиума «Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол». М., 1972. С. 380—386.
- [13] Ohsaka T. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1976. V. 22. P. 89—96.
- [14] Немилов С. В., Гилев И. С. // Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы. 1972. Т. 8. № 2. С. 337—340.
- [15] Немилов С. В. // ДАН СССР. 1968. Т. 181. № 6. С. 1427—1429.
- [16] Reid L. // *Physics and Chemistry of Glasses*. 1968. V. 9. N 4. P. 133—134.
- [17] Ito Y., Kashida S., Murase K. // *Sol. State Commun.* 1988. V. 65. N 6. P. 449—452.

Институт полупроводников АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
21 февраля 1992 г.
В окончательной редакции
7 октября 1992 г.