

Внутреннее трение в стеклообразных полупроводниках системы Ge–As–Se

© В.С. Биланч, В.Б. Онищак, И.И. Макауз, В.М. Ризак

Ужгородский национальный университет,
Ужгород, Украина

E-mail: vbilanych@gmail.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 11 января 2010 г.)

Методом внутреннего трения исследованы процессы релаксации в стеклах системы Ge–As–Se. В области температур 180–280 К выявлен релаксационный процесс, который может быть классифицирован как β -процесс релаксации. Сделано предположение о том, что изменение величины максимума внутреннего трения в этом температурном интервале в зависимости от химического состава связано с изменением концентрации структурных единиц, обуславливающих β -релаксацию в данных материалах. Обнаружено интенсивное возрастание энергии активации α -процесса релаксации исследованных стекол системы Ge–As–Se в области среднего координационного числа $Z = 2.6$.

1. Введение

При использовании неоксидных стекол в качестве функциональных материалов интегральной и волоконной оптики, инфракрасной техники, тонкопленочных технологий и структур прикладной интерес представляет тройная система Ge–As–Se(S). В рамках этой системы вариацией химического состава можно изменять структуру сетки стекла от одномерной (при концентрациях халькогена Se(S) 90 at.% и больше) до трехмерной (при относительно высоких концентрациях Ge), а следовательно, получать материалы с оптимальными техническими параметрами. При этом в определенных областях среднего координационного числа Z происходит структурный фазовый переход, сопровождающийся не только изменением физических свойств материала, в том числе структурной жесткости, но и скачком энергий активации различных структурных процессов [1]. Ранее было обнаружено, что в системе As–Se в области перехода от одномерной к двумерно увязанной структуре стекол As_xSe_{100-x} ($x = 10-20$ at.%) наблюдаются гигантские фотоиндуцированные изменения их механических свойств под действием лазерного облучения [2]. В этом же интервале концентраций наблюдается максимальная интенсивность β -процесса механической релаксации [2,3]. В связи с этим важными представляются исследования процессов активации подвижности структурных элементов стекол тройной системы Ge–As–Se в интервале концентраций, в котором реализуются стекла как с одномерной, так и с дву- и трехмерной структурами.

Цель настоящей работы — исследование изменения внутреннего трения и модуля сдвига стекол системы Ge–As–Se в зависимости от среднего координационного числа.

2. Методика эксперимента

Измерение температурных зависимостей внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G стекол системы

Ge–As–Se на частотах вынужденных крутильных колебаний $f = 10^{-3}-10^{-1}$ Hz проводилось при помощи автоматизированной системы на основе крутильного маятника [3].

Для определения числовых значений Q^{-1} и G записывались петли механического гистерезиса в координатах $\varepsilon-M_t$, где ε — текущая относительная деформация, M_t — текущий крутящий момент. Под воздействием крутящего момента образец деформировался на величину относительной деформации ε , вследствие чего в нем возникали механические напряжения. Все петли гистерезиса записывались при максимальной амплитуде относительной деформации $\varepsilon_{\max} = 2 \cdot 10^{-5}$. Выбор такого значения ε_{\max} обусловлен тем, что при этой деформации внутреннее трение исследованных халькогенидных стекол не зависят от величины ε_{\max} (в частности, в интервале $\varepsilon_{\max} = 1 \cdot 10^{-5}-5 \cdot 10^{-5}$) в исследуемом диапазоне температур, и при записи петель гистерезиса в образце не возникали пластические деформации. Амплитуда относительной деформации $\varepsilon_{\max} = 2 \cdot 10^{-5}$ поддерживалась в процессе эксперимента путем корректировки текущего крутящего момента на основании анализа предыдущих значений M_t и ε_{\max} . В частности, при уменьшении модуля сдвига G соответственно уменьшалась величина M_t , необходимая для достижения $\varepsilon_{\max} = 2 \cdot 10^{-5}$. Точность поддержания постоянной амплитуды деформирования не превышала 1%. Величина текущего крутящего момента (с учетом геометрических размеров образца) определяла максимальное механическое напряжение, которое возникало в образце при его деформировании.

На рис. 1, а приведена петля механического гистерезиса для стекла $Ge_{16}As_{24}Se_{60}$ при $f = 0.01$ Hz. Из вставок к рис. 1, а видно, что данная кривая хорошо аппроксимируется эллипсом.

Из соответствующих параметров петли гистерезиса определялись числовые значения Q^{-1} и G по формулам $Q^{-1} = \operatorname{tg} \varphi = \frac{\sin \varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \varphi}}$, $\sin \varphi = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon_{\max}}$; $G = A \frac{M_{L \max}}{\varepsilon_{\max}}$, где $\Delta \varepsilon$ — остаточная деформация в момент времени, когда

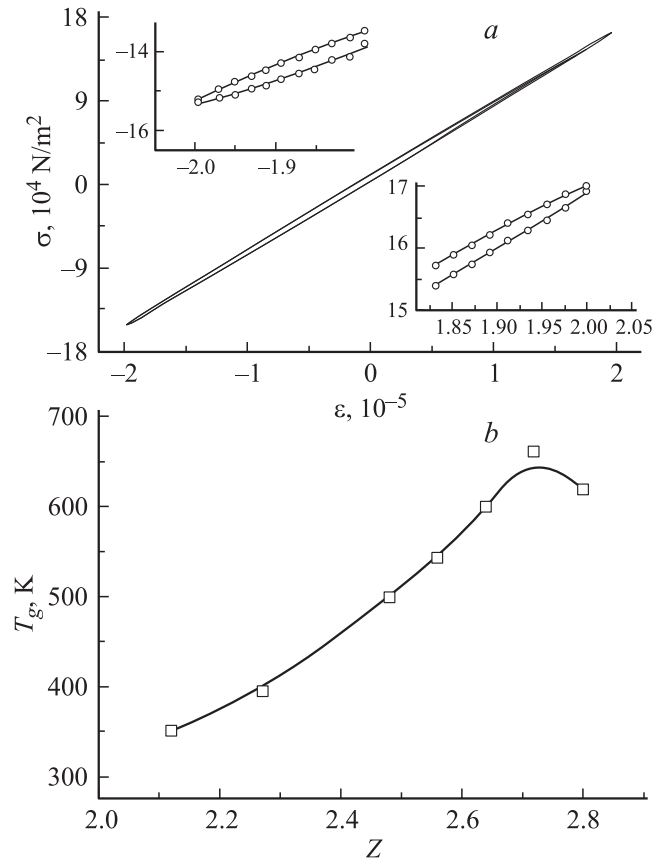


Рис. 1. *a*) Петля механического гистерезиса стекла $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ при температуре 300 К, $\epsilon_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-5}$, $f = 0.01 \text{ Hz}$ и ее аппроксимация при помощи эллипса (σ — механическое напряжение, ϵ — относительная деформация). На вставках изображены конечные области петли гистерезиса: показаны результаты аппроксимации (сплошная линия) и экспериментальные точки. *b*) Зависимость температуры стеклования T_g стекол системы Ge–As–Se от среднего координационного числа Z .

крутящий момент M_t равен нулю; ϵ_{max} — максимальное значение деформации; $M_{t \text{ max}}$ — максимальное значение крутильного момента; φ — угол механических потерь, A — коэффициент, который определяется геометрическими параметрами исследуемого образца. Для определения температурных интервалов возможных релаксационных процессов измерения зависимостей $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ проводились на одной частоте (10 мГц), а для установления закономерностей и определения энергии активации этих процессов необходимые зависимости $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ на нескольких частотах измерялись одновременно за один цикл нагрева. Относительные погрешности измерений Q^{-1} и G составляли 10 и 2% соответственно.

Зависимости $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ измеряли в процессе нагрева стекол с постоянной скоростью изменения температуры $v_{\text{heat}} = 35 \text{ K/h}$.

Стекла системы Ge–As–Se получены из элементарных веществ — мышьяка марки осч, селена осч и

германия марки В5. Синтез проводился в кварцевых ампулах: сначала проводился нагрев до 650°C с выдержкой на протяжении 6 h, потом температуру поднимали до 820°C . После длительной гомогенизации ампулы охлаждали на воздухе. Стеклообразное состояние полученных образцов было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Определение температуры стеклования T_g исследуемых стекол проводилось методом дифференциального термического анализа при скорости нагрева 2 K/min . На рис. 1, *b* показана зависимость T_g стекол системы Ge–As–Se ($\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$) от среднего координационного числа Z . Число Z для исследуемых стекол $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ вычислялось по формуле $Z = 4 \cdot x + 3 \cdot y + 2 \cdot (1 - x - y)$ [1], где координационные числа для Ge, As и Se равны соответственно 4, 3 и 2. Например, для стекла $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ $Z = 4 \cdot 0.32 + 3 \cdot 0.08 + 2 \cdot 0.60 = 2.72$.

Образцы для исследований вырезались из массивных стеклообразных слитков, шлифовались и полировались до размеров параллелепипеда $2 \times 2 \times 20 \text{ mm}$.

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ стекол системы Ge–As–Se различных химических составов, для которых среднее координационное число Z изменяется от 2.12 до 2.80.

Из рис. 2 видно, что на зависимостях $Q^{-1}(T)$ при $T < T_g$ наблюдаются максимумы внутреннего трения различной величины. В стеклах $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ и $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ такие максимумы отсутствуют. Во всех образцах в области высоких температур (вблизи T_g) механические потери возрастают. Эти особенности внутреннего трения сопровождаются соответствующими им изменениями на температурных зависимостях модуля сдвига. Каждый максимум Q^{-1} сопровождается соответствующим уменьшением G на величину ΔG (рис. 2, *b*).

Из рис. 2 видно, что изменение химического состава стекол системы Ge–As–Se приводит к существенным различиям температурных зависимостей их внутреннего трения. В частности, в стеклах большинства исследованных составов проявляется максимум внутреннего трения в области температур 180–280 К. При возрастании Z его величина сначала возрастает (стекла с большой концентрацией селена), она максимальна в составе $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$, затем величина этого максимума уменьшается и он уже отсутствует в составах $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$. В составе $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ наблюдаются два максимума внутреннего трения: первый — в области температур 180–280 К, второй — в области 320–440 К.

Исследование положения температуры максимума T_m в области 180–280 К для всех образцов указывает на то, что при возрастании частоты деформирования он смещается в область более высоких температур, что является признаком релаксационного механизма механических потерь. На рис. 3 показаны зависимости $Q^{-1}(T)$

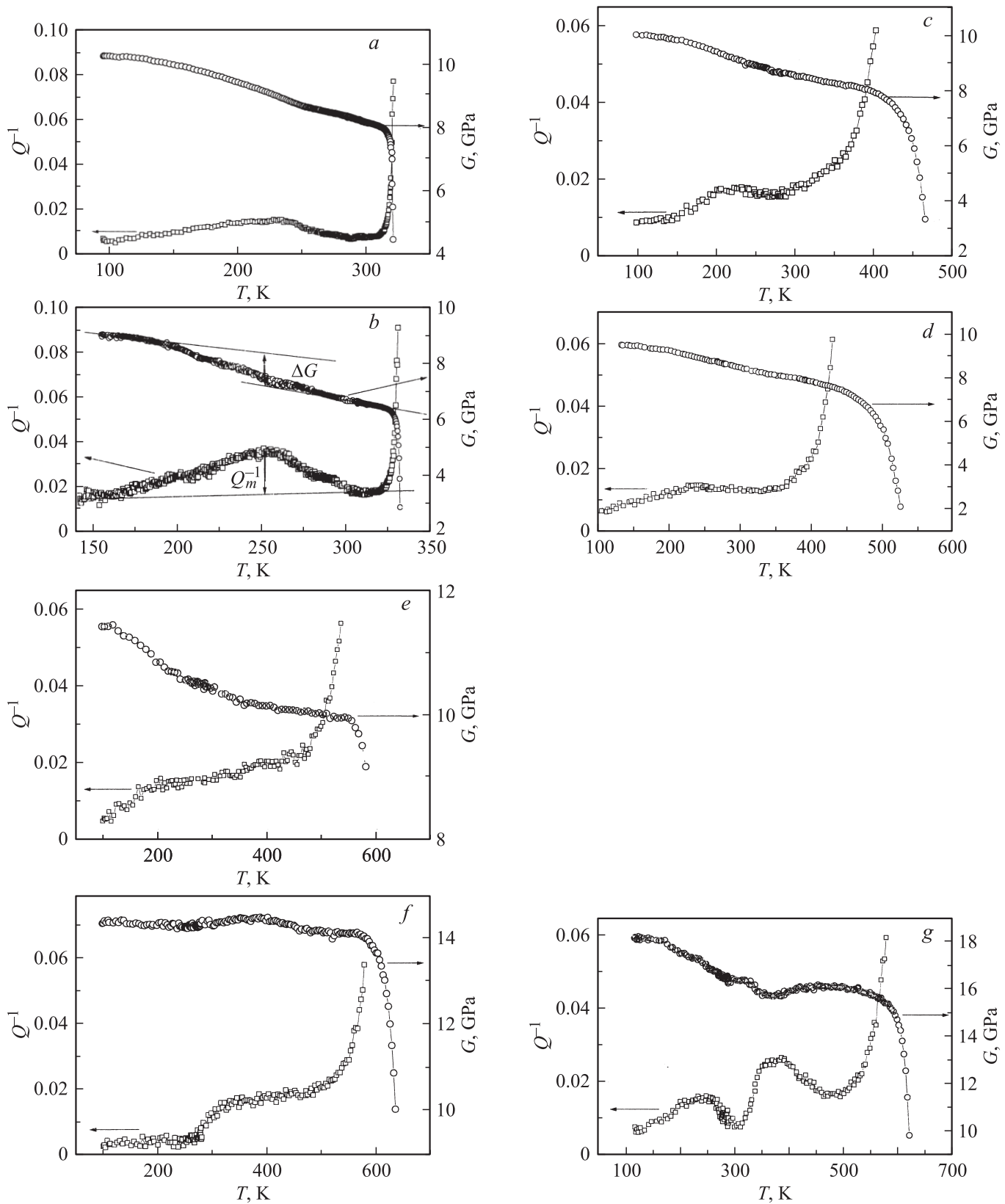


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G стекол системы Ge–As–Se на частоте 10 мГц при относительной деформации сдвига $2 \cdot 10^{-5}$. *a* — $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ ($Z = 2.12$), *b* — $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ ($Z = 2.27$), *c* — $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$ ($Z = 2.48$), *d* — $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ ($Z = 2.56$), *e* — $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ ($Z = 2.64$), *f* — $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ ($Z = 2.72$), *g* — $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ ($Z = 2.80$). Z — среднее координационное число.

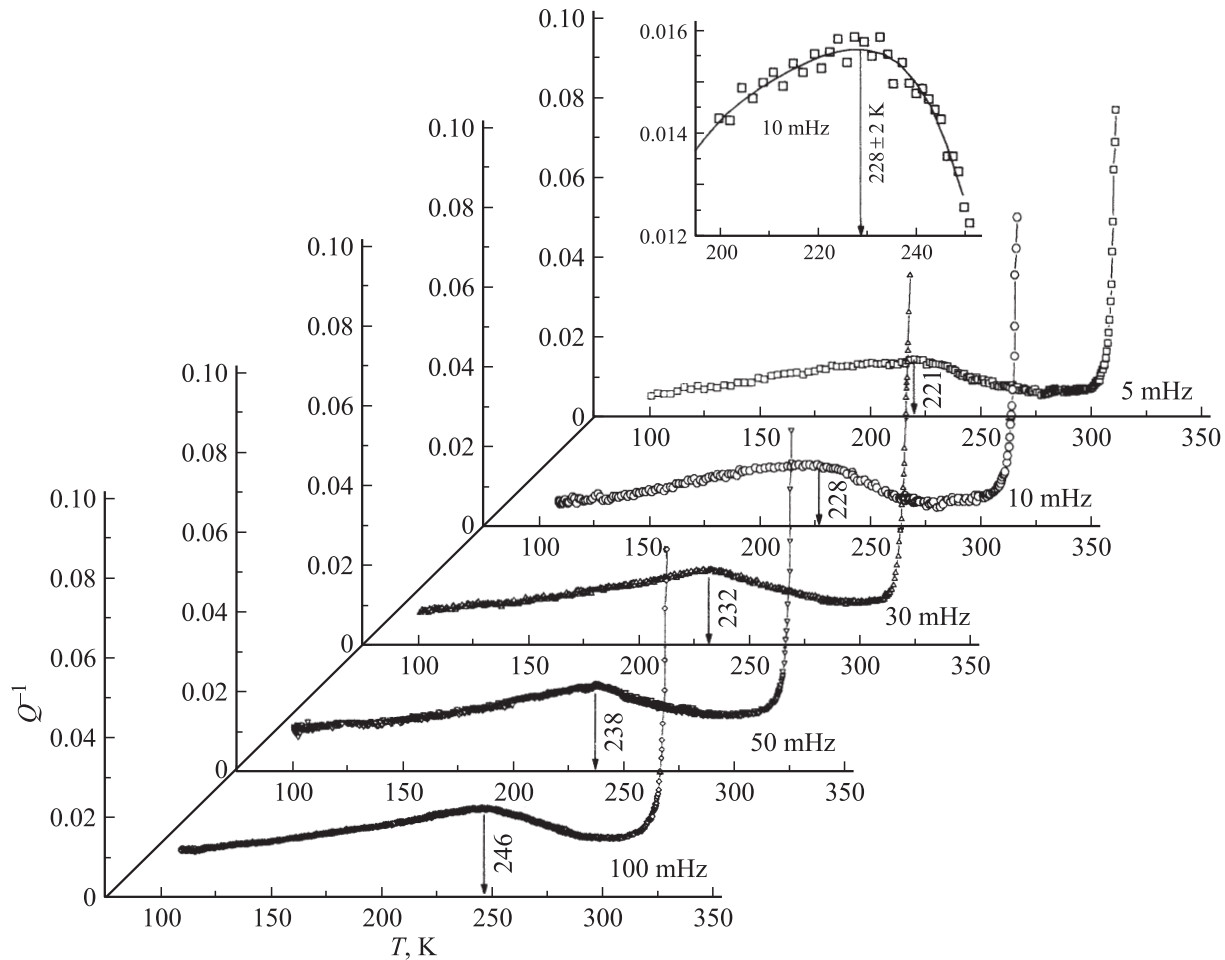


Рис. 3. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} стекла $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ при различных частотах деформирования (относительная деформация сдвига $2 \cdot 10^{-5}$). На вставке — определение температуры максимума внутреннего трения путем его аппроксимации полиномом четвертой степени.

для стекла $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ на различных частотах деформирования. Для определения температуры T_m проводилась аппроксимация верхней части максимума внутреннего трения при помощи полинома четвертой степени. Результаты аппроксимации представлены на вставке к рис. 3. Погрешность определения температуры T_m методом указанной аппроксимации составляла ± 2 К. Аналогично были определены температуры максимумов внутреннего трения при различных частотах для образцов других составов.

Возникновение такого максимума на зависимости $Q^{-1}(T)$ обусловлено резонансным поглощением энергии внешнего механического поля определенными структурными единицами (кинетическими частицами), подвижность которых термически активируется в данном температурном диапазоне. Условие возникновения максимума на зависимости $Q^{-1}(T)$: $\omega\tau = 1$ ($\omega = 2\pi f$, ω — циклическая частота, f — частота деформирования образца). Время релаксации τ таких частиц изменяется в зависимости от температуры: $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$, где τ_0 и U — параметры релаксационного процесса (предельное время релаксации и энергия активации соответственно),

k — постоянная Больцмана. Для определения τ и U зависимости T_m от частоты деформирования f в координатах $\ln f - T_m^{-1}$ были аппроксимированы прямыми линиями (рис. 4). Энергия активации U_β находилась из тангенса угла наклона прямой $\ln f = F(T_m^{-1})$ к оси T^{-1} , а предельное время релаксации τ_0 — из пересечения этой прямой с осью ординат.

Найденные энергии активации U_β для исследуемых составов почти не изменяются и для стекол $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$, $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$, $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ лежат в пределах 53 ± 6 кДж/моль, $-\lg \tau = 11 \pm 1$ (см. таблицу). Несмотря на значительные различия химических составов этих образцов, положение температуры максимума внутреннего трения в области 180–280 К при одинаковой частоте деформирования изменяется незначительно ($T_m = 227$ –244 К). Это дает основания предполагать, что причиной их возникновения является термическая активация одних и тех же типов релаксаторов.

Ранее аналогичные эффекты внутреннего трения наблюдались в стеклах бинарной системы As–Se [4] с высоким содержанием селена. Максимум внутреннего трения в области 200–250 К в этих материалах обу-

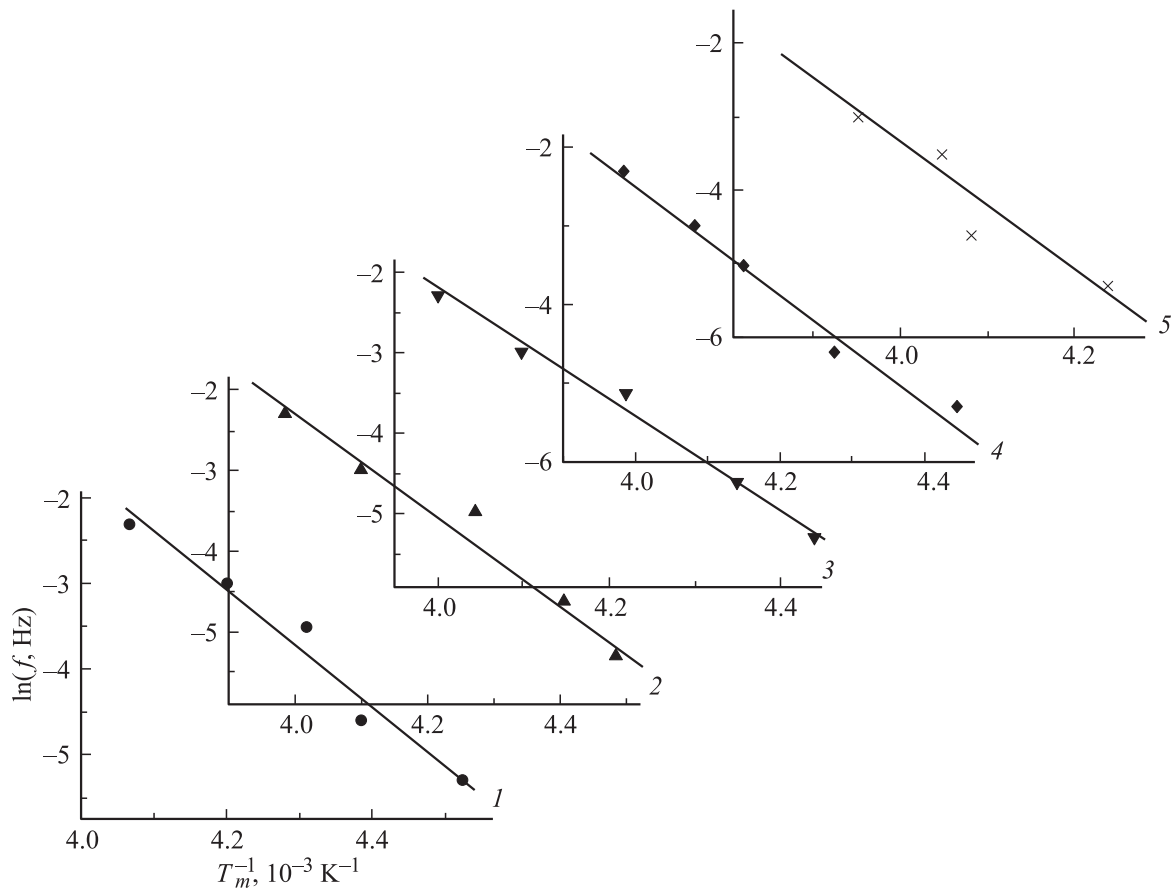


Рис. 4. Зависимости температур максимумов T_m внутреннего трения в интервале 180–280 К от частоты деформирования стекол системы Ge–As–Se в координатах $\ln f - T_m^{-1}$. 1 — $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$, 2 — $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$, 3 — $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$, 4 — $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$, 5 — $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$.

словлен локальной релаксацией их структуры в областях атомов селена с ненасыщенными связями.

Из рис. 2 видно, что при переходе от состава $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ к $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ величина максимума внутреннего трения Q^{-1} увеличивается от $7 \cdot 10^{-3}$ до $20 \cdot 10^{-3}$. При дальнейшем возрастании концентрации Ge и As величина данного максимума уменьшается, и в $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ он отсутствует. Можно предположить, что данный релаксационный процесс в исследованных стеклах также обусловлен релаксацией их структуры в окрестностях атомов селена с ненасыщенными связя-

ми. Селен можно рассматривать как линейный полимер, состоящий из колец и цепочек Se_n , длина которых зависит от условий синтеза [5]. На концах цепей селена существуют ненасыщенные связи, обусловленные тем, что два p -электрона концевых атомов цепи селена не принимают участия в образовании ковалентной связи. При добавлении небольших концентраций атомов Ge и As происходит преимущественно разрыв колец или цепочек Se_n . Количество концевых атомов селена возрастает, что приводит к возрастанию величины максимума внутреннего трения стекол $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ в об-

Параметры релаксационных процессов стекол системы Ge–As–Se

| № пп | Состав | Z | T_g , К | T_m , К ($f = 10 \text{ мГц}$, $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-5}$) | U_β , кДж/мол | $-\lg \tau_0$ (β) | T_0 , К ($f = 10 \text{ мГц}$, $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-5}$) | U_α , кДж/мол | $-\lg \tau_0$ (α) |
|------|--|------|-----------|--|------------------------|------------------------------|--|-------------------------|-------------------------------|
| 1 | $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ | 2.12 | 351 | 228 | 56 | 12 | 316 | 141 | 22 |
| 2 | $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ | 2.27 | 395 | 247 | 47 | 10 | 326 | 137 | 21 |
| 3 | $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$ | 2.48 | 498 | 230 | 59 | 12 | 345 | 127 | 17 |
| 4 | $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ | 2.56 | 543 | 244 | 56 | 11 | 365 | 135 | 19 |
| 5 | $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ | 2.64 | 598 | — | — | — | 385 | 176 | 23 |
| 6 | $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ | 2.72 | 661 | — | — | — | 531 | 189 | 17 |
| 7 | $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ | 2.80 | 618 | 245 | 75 | 15 | 535 | 203 | 18 |

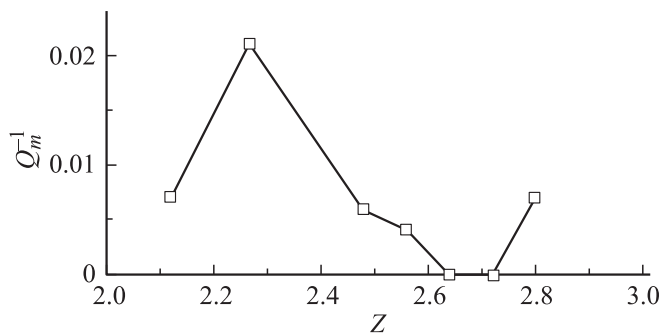


Рис. 5. Зависимость высоты максимума внутреннего трения Q_m^{-1} в интервале 180–280 К от среднего координационного числа Z стекол системы Ge–As–Se.

ласти 180–280 К. При этом средняя длина цепочек уменьшается. Дальнейшее возрастание концентрации Ge и As приводит к тому, что одномерные фрагменты структуры Se_n перестают существовать, а образование связей Ge–Se и As–Se происходит уже не за счет разрыва связей Se–Se, а за счет „залечивания“ оборванных связей концевых атомов Se. Концентрация таких атомов

уменьшается, поэтому величина указанного выше максимума внутреннего трения понижается (рис. 5).

Исходя из изменения величины максимума внутреннего трения стекол системы Ge–As–Se в зависимости от среднего координационного числа Z (рис. 5) можно сделать вывод о том, что при увеличении Z происходит переход структуры от одномерной, подобной Se_n ($Z = 2–2.27$), к двумерной, подобной As_2Se_3 ($Z = 2.27–2.56$). В первом случае основными структурными единицами в исследованных стеклах являются цепочечные фрагменты Se_n , во втором — тетраэдрические ($Ge(Se_{1/2})_4$) и пирамидальные ($As(Se_{1/2})_3$) блоки.

Из рис. 2 видно, что указанный выше максимум внутреннего трения отсутствует в стеклах $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$ и $Ge_{32}As_8Se_{60}$.

В $Ge_{40}Se_{60}$ в интервале температур 180–450 К наблюдаются два максимума внутреннего трения с температурами пиков при $T_{m1} = 245$ К и $T_{m2} = 370$ К (рис. 2, г). Температура T_{m1} в стекле $Ge_{40}Se_{60}$ на 10–20 К больше, чем температуры соответствующих максимумов Q^{-1} в стеклах № 1–4 (см. таблицу). Уменьшение частоты деформирования приводит к понижению температуры T_{m1} (рис. 6). Это свидетельствует о релаксационной

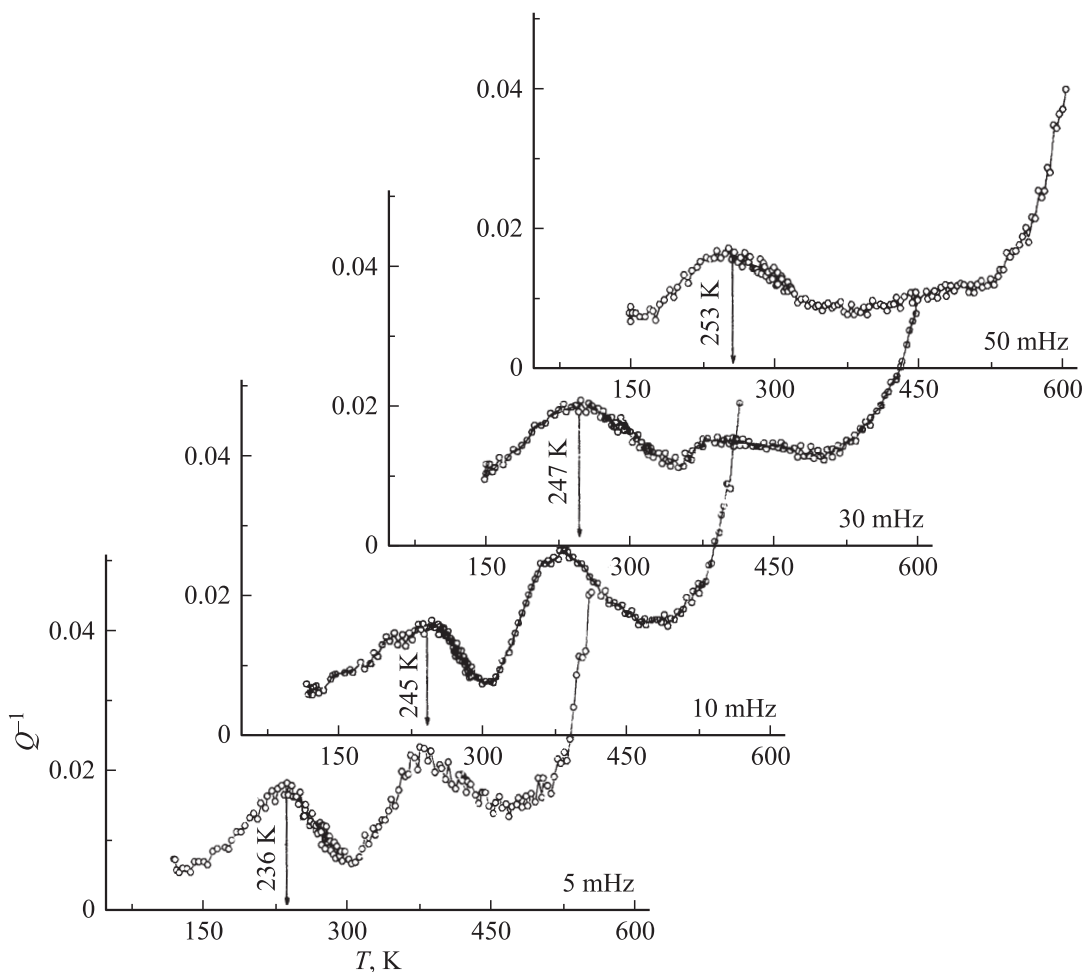


Рис. 6. Температурные зависимости внутреннего трения стекла $Ge_{40}Se_{60}$ на различных частотах деформирования при относительной деформации $2 \cdot 10^{-5}$.

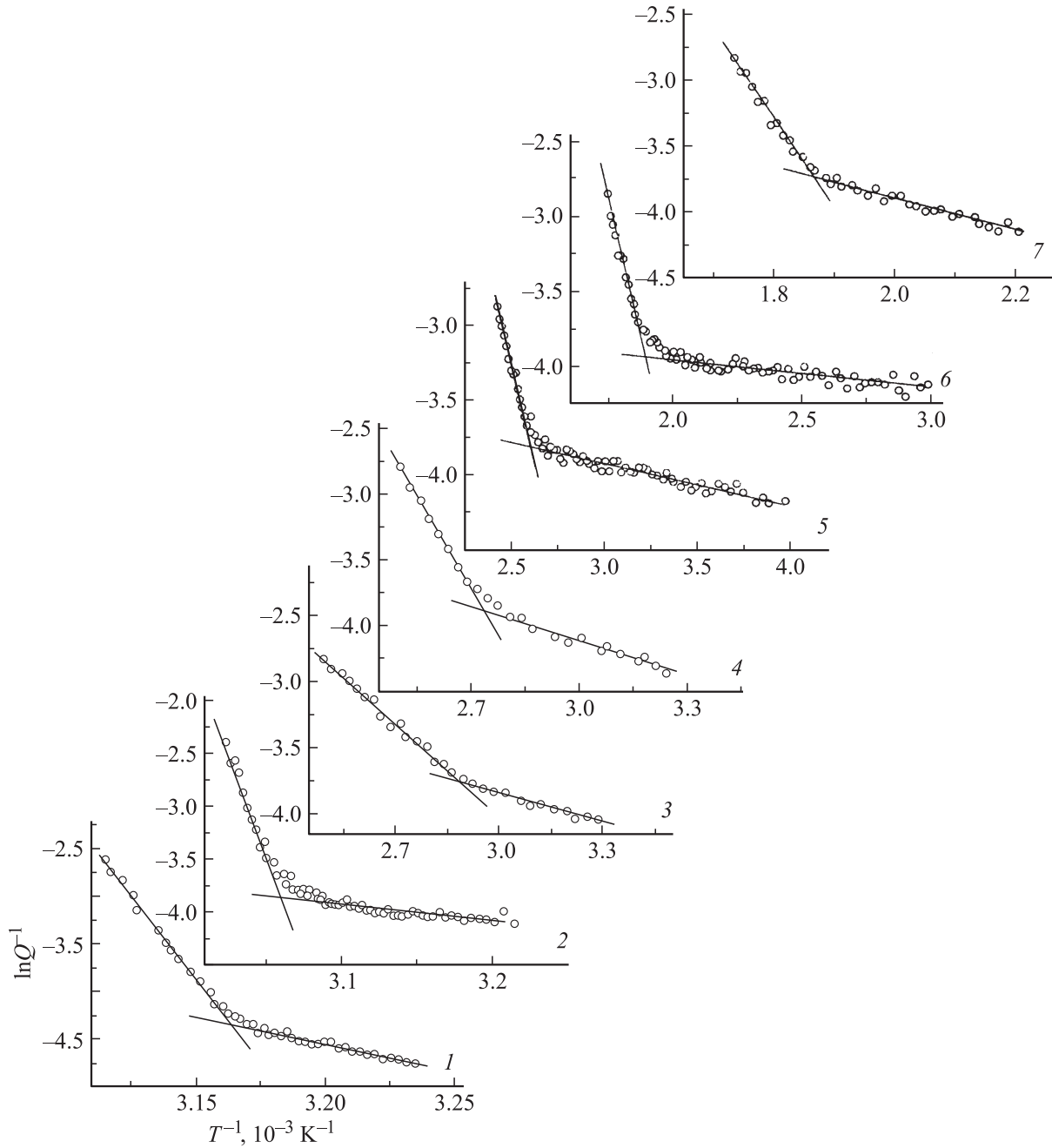


Рис. 7. Зависимости внутреннего трения от температуры в области α -процесса релаксации в координатах $\ln Q^{-1}-T^{-1}$. 1 — $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$, 2 — $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$, 3 — $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$, 4 — $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$, 5 — $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$, 6 — $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$, 7 — $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$.

природе данного максимума. Для определения параметров τ_0 и U зависимости T_m от частоты деформирования f в координатах $\ln f-T_m^{-1}$ были аппроксимированы прямой линией (рис. 4, линия 5). Значения этих параметров (найденные аналогично) составляют $U_\beta = 75 \pm 5 \text{ kJ/mol}$, $-\lg \tau_0 = 15 \pm 1$. Из таблицы видно, что U_β для $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ на 40% больше, чем для стекол № 1–4. Исходя из сравнения параметров T_m , U_β , τ_0 стекол № 1–4 и $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ можно предположить, что кинетические частицы, обуславливающие поглощение механической энергии в интервале 180–280 К в стеклах

системы Ge–As–Se, при $Z = 2.27-2.56$ и при $Z = 2.80$ различны.

Положение температуры T_{m2} стекла $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ от частоты не зависит. При возрастании частоты деформирования величина данного максимума изменяется: при переходе от частоты 5 к 10 мГц она незначительно возрастает, а при $f > 10 \text{ мГц}$ величина максимума внутреннего трения уменьшается. Такое поведение второго максимума указывает на отсутствие релаксационного механизма диссипации механической энергии в данном составе в интервале температур 320–450 К [6]. В этом

же температурном интервале на зависимости $G(T)$ наблюдается незначительное повышение модуля сдвига, что не характерно для релаксационных процессов в стеклах. В дальнейшем при возрастании температуры модуль сдвига сильно снижается.

Учитывая указанные выше особенности температурного поведения Q^{-1} и G , а также приоритетность образования связей Ge–Se по сравнению с As–Se в стеклах Ge–As–Se [5], можно предположить, что изменения внутреннего трения в интервале 180–450 К в стеклах с большой концентрацией атомов германия (24, 32, 40 at.%) (как и в стеклах системы Ge–As–S [7]) могут быть обусловлены образованием трехмерной структурной сетки стекла. Частотно-независимый максимум внутреннего трения при $T_{m2} = 370$ К может быть связан с наличием в составе стекла $Ge_{40}Se_{60}$ атомов германия, избыточных по сравнению с стехиометрическим соединением $GeSe_2$ [5].

Изменение внутреннего трения всех исследованных стекол в области температур $T < T_g$ указывает на то, что в области координационных чисел от 2.12 до 2.56 в системе Ge–As–Se наблюдается релаксационный максимум внутреннего трения в интервале 180–280 К. В этом диапазоне Z идет переход от одномерной к двумерной структуре. Поскольку наибольшая величина максимума (и соответственно наибольшая концентрация атомов селена с ненасыщенными связями) наблюдается в стекле $Ge_9As_9Se_{82}$ можно предположить, что и максимальная интенсивность такого перехода наблюдается при $Z = 2.27$ ($Ge_9As_9Se_{82}$). В области $Z = 2.56–2.80$ происходит структурный переход от двумерной к трехмерной структуре. Максимальная интенсивность изменения физических параметров при этом переходе наблюдается в стекле $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$, в котором атомов Se с оборванными связями уже нет (отсутствует максимум Q^{-1}), а избыточные атомы Ge, As еще не появились.

Как видно из рис. 2, для всех исследованных стекол в области T_g наблюдается стремительный рост механических потерь с одновременным уменьшением модуля сдвига. При возрастании частоты деформирования эти эффекты перемещаются к более высоким температурам, что свидетельствует о протекании мощного релаксационного процесса в этой температурной области. Аналогичные эффекты наблюдались ранее в стеклах систем As–S(Se), Ge–As–S [3,4,7]. Анализ кривых $Q^{-1}(T)$ в этом температурном интервале указывает на их экспоненциальный характер, так как они в координатах $\ln Q^{-1} = F(T^{-1})$ могут быть аппроксимированы прямыми линиями с одной точкой излома T_0 (рис. 7). Числовые значения T_0 на частоте 10 мГц для исследованных стекол представлены в таблице. Аналогичные температурные точки T_0 наблюдались и в халькогенидных стеклах бинарных систем As–S(Se) [4]. Можно предположить, что в стеклах системы Ge–As–Se, как и в других халькогенидных стеклах [3,4,7], увеличение внутреннего трения в этом температурном интервале обусловлено размораживанием подвижности всей струк-

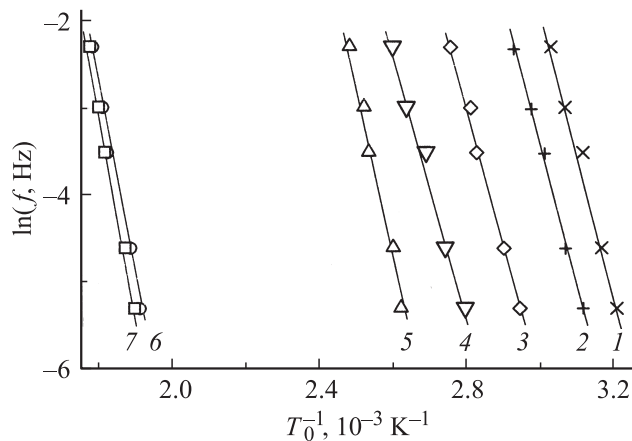


Рис. 8. Зависимости температуры T_0 от частоты деформирования стекол системы Ge–As–Se в координатах $\ln f - T_0^{-1}$. 1 — $Ge_4As_4Se_{92}$, 2 — $Ge_9As_9Se_{82}$, 3 — $Ge_8As_{32}Se_{60}$, 4 — $Ge_{16}As_{24}Se_{60}$, 5 — $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$, 6 — $Ge_{32}As_8Se_{60}$, 7 — $Ge_{40}Se_{60}$.

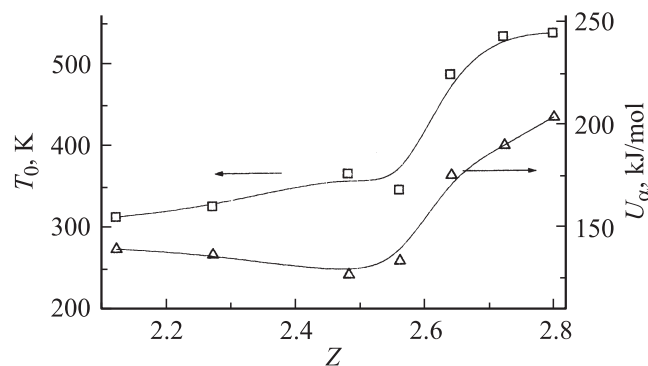


Рис. 9. Зависимость температуры T_0 и энергии активации U_α α -процесса механической релаксации стекол системы Ge–As–Se от среднего координационного числа.

туры и началом главного релаксационного процесса — α -релаксации [8].

Определение параметров U_α и τ_0 этого релаксационного процесса проводилось по частотному сдвигу высокотемпературной ветви $Q^{-1}(T)$. Для этого были построены зависимости T_0 от частоты деформирования f в координатах $\ln f - T_0^{-1}$ (рис. 8). Затем они были аппроксимированы прямыми линиями. Из тангенса угла наклона этих прямых к оси T^{-1} были найдены числовые значения U_α , а из пересечения этой прямой с осью ординат — τ_0 . Погрешности определения U_α и $-\lg \tau_0$ не превышали 10 кДж/мол и ± 1 соответственно.

На рис. 9 изображены зависимости U_α и T_0 от числа Z . Видно, что при возрастании Z параметры T_0 и U_α изменяются немонотонно. В интервале $Z = 2.12–2.48$ U_α остается почти неизменной, незначительно уменьшаясь при возрастании Z . Затем в области $Z = 2.6$ происходит возрастание энергии активации на $\Delta U_\alpha \approx 40$ кДж/мол. Аналогичной является зависимость $T_0(Z)$. Такое поведение $U_\alpha(Z)$ свидетельствует об изменении релаксатора —

структурной единицы, обуславливающей α -процесс механической релаксации стекол Ge–As–Se. Можно предположить, что в стеклах системы Ge–As–Se с малыми концентрациями атомов Ge процесс α -релаксации происходит в основном за счет размораживания подвижности цепочечных фрагментов Se_n различной длины и пирамидальных блоков $As(Se_{1/2})_3$. В интервале $Z > 2.6$ при α -релаксации происходит размораживание подвижности структурных комплексов $GeSe_{2/2}$ и $GeSe_{4/2}$ [5]. Наличие возрастания энергии активации при $Z = 2.6$ на рис. 9 согласуется с результатами исследований стекол системы Ge–As–Se методом дифференциальной сканирующей калориметрии [9].

4. Заключение

Таким образом, в результате исследований инфранизкочастотного внутреннего трения и модуля сдвига стекол системы Ge–As–Se выявлен β -процесс механической релаксации, который может быть обусловлен релаксацией их структуры в областях локального разупорядочения в окрестностях атомов с ненасыщенными (болтающимися) связями. При $Z < 2.6$ такими атомами являются атомы Se, а при $Z > 2.7$ — атомы Ge и As. В области $Z = 2.6–2.7$ в данных стеклах эффекты β -релаксации отсутствуют. Дополнительный максимум внутреннего трения в стекле $Ge_{40}Se_{60}$ в области 320–450 К может быть обусловлен наличием в его структуре избыточных атомов Ge. Причиной возрастания внутреннего трения и механической податливости стекол системы Ge–As–Se в области T_g является активация α -процесса релаксации. При $Z = 2.6$ происходит сильное возрастание энергии его активации в результате изменения кинетической структурной единицы, обуславливающей данный релаксационный процесс.

Список литературы

- [1] K. Tanaka. Phys. Rev. B **39**, 1270 (1989).
- [2] М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб, Р.С. Шмегера. Письма в ЖЭТФ **82**, 562 (2005).
- [3] В.С. Биланич. Процессы механической релаксации в стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка. Автореф. канд. дис. УжГУ, Ужгород (1993). 24 с.
- [4] В.С. Биланич, А.А. Горват. ФХС **24**, 825 (1998).
- [5] З.У. Борисова. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Химия, Л. (1983). 285 с.
- [6] Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Влияние дефектов на свойства твердых тел. Мир, М. (1969). Т.З.Ч.А. 579 с.
- [7] В.С. Биланич, И.И. Макауз, Т.Д. Мельниченко, И.М. Ризак, В.М. Ризак. ФТТ **48**, 1942 (2006).
- [8] Г.М. Бартнев, Д.С. Сандитов. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Наука. Новосибирск (1986). 240 с.
- [9] R.P. Wang, C.J. Zha, A.V. Rode, S.J. Madden, B. Luther-Davies. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **18**, 419 (2007).