

β - РЕЛАКСАЦІЯ В ХАЛЬКОГЕНІДАХ МИШ'ЯКУ

В. С. Біланич

Ужгородський національний університет, Інститут фізики і хімії твердого тіла, 88000,

м.Ужгород, вул. Капітульна 13 (кафедра прикладної фізики, УжНУ)

Приведені результати досліджень внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля зсуву G' склоподібних сплавів $As_xS(Se)_{100-x}$ в області температур $100\text{ K} \div T_g$, (T_g - температура склування). Встановлено, що в області температур $200 \div 250\text{ K}$ в даних матеріалах (при $x < 40$ ат. %) проходить процес механічної релаксації в областях локального розупорядкування їх структури, ідентифікований як β -процес. Показано, що для опису низькотемпературного максимуму внутрішнього тертя в досліджених матеріалах може бути використана функція

$$\text{релаксації } M_r = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^b \right] \text{ з параметром } b = 0,18 \div 0,25.$$

Дослідження дисипативних явищ з допомогою спектрів внутрішнього тертя різних по хімічній природі некристалічних і кристалічних матеріалів вказує на те, що на температурній залежності внутрішнього тертя Q^{-1} для будь-якої з цих систем можуть спостерігатися як монотонно зростаючий фон втрат, так і максимуми, які на нього накладаються [1].

В даній роботі представлені результати досліджень інфранизькочастотних механічних властивостей склоподібних халькогенідів миш'яку в інтервалі температур $77\text{ K} \dots T_g$, T_g - температура склування.

Вимірювання внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля зсуву G' проводилися з допомогою крутильного маятника в режимі вимушених коливань з частотами $0.001 - 0.1\text{ Гц}$ при максимальній відносній деформації зсуву $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-5}$. Схематичне зображення даної методики приведено на рис.1. Зразки для вимірювань мали форму прямокутного паралелепіпеда розмірами $2 \times 2 \times 20\text{ мм}^3$, які вирізалися із масивних злитків склоподібних сплавів $As-S(Se)$. Похибки визначення Q_m^{-1} і G' не перевищували 5% і 3% відповідно.

На рис. 2 представлені температурні залежності Q_m^{-1} і G' для стеклоподібних систем

$As-S$ на частоті деформації 0.01 Гц . Як видно з графіків на даних експериментальних залежностях в температурному інтервалі $200 - 250\text{ K}$ спостерігається аномалія у вигляді максимумів різної інтенсивності ($Q_m^{-1} = 0 \div 0,035$) на кривих $Q^{-1} = f(T)$ і спаду модуля зсуву G' з величиною дефекту модуля $\Delta G'/G' = 0,08 \div 0,18$.

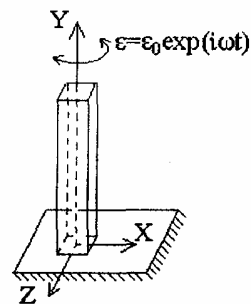


Рис.1

Висота піка внутрішнього тертя і величина дефекту модуля зсуву максимальні в сплавах $As_xS(Se)_{100-x}$ при $x=20$ ат.% As і зменшують свою інтенсивність при зростанні або спаданні концентрації миш'яку. В стехіометричних сполуках $As_2S(Se)_3$ вказані вище

особливості поведінки механічних властивостей не спостерігаються, а в склоподібному селені вони набувають значень $Q_m^{-1} = 0.021$ і $\Delta G'/G' = 0.10$. При зменшенні частоти деформації температура максимумів внутрішнього тертя знижується з 244 К при 0.1 Гц до 206 К при 0.001 Гц (для $As_{25}S_{75}$). Така поведінка механічних властивостей досліджуваних стекл вказує на наявність процесу механічної релаксації в даному температурно-частотному діапазоні. По частотному зсуву температури максимуму Q_m^{-1} з нахилу прямих ліній $\ln \tau = f(T_m^{-1})$ (T_m^{-1} - температура максимуму внутрішнього тертя), були визначені енергії активації E та передекспоненціальні множники τ_0 в рівнянні Арреніуса $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, які в залежності від хімічного складу скла становили $50 \div 70$ кДж/моль і $10^{-15} \div 10^{-16}$ с відповідно.

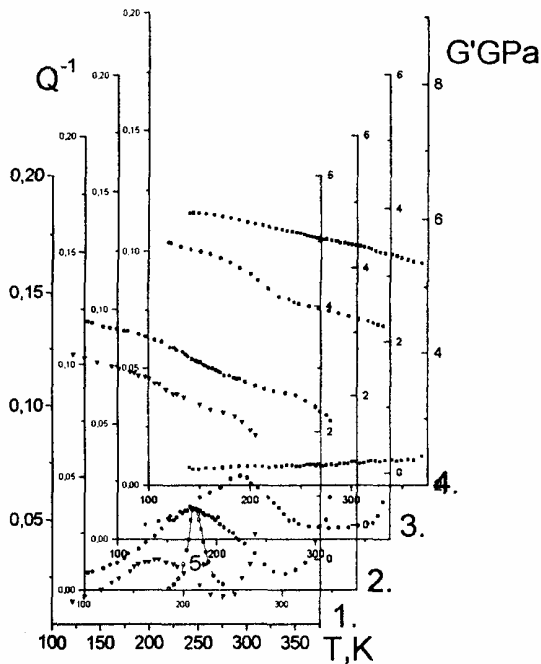


Рис.2: Температурні залежності для стекл системи в області релаксації дебаївська крива, розрахована по ф-лі (6))

Температура максимуму Q_m^{-1} даного процесу для фіксованої частоти

деформування слабо залежить від хімічного складу зразків, дещо підвищуючись при зменшенні концентрації халькогену. В зразках аналогічного складу для системи As_xSe_{100-x} вказані аномалії лежать на 15 К вище по температурі ніж для системи As_xS_{100-x} . В селенідах миш'яку висота максимуму Q_m^{-1} і відповідний йому дефект модуля зсуву менші ніж в склах системи As-S. Як видно з експериментальних графіків в досліджуваних системах аномалії на механічних властивостях проявляються при концентрації халькогена >60 ат.%. В склоподібному селені їх величина незначна, а енергії активації значно менші за аналогічні параметри при в'язкій течії даних матеріалів [2]. Причиною виникнення релаксаційного процесу в досліджених склах в області температур 200-250 К може бути релаксація структури в областях локального розупорядкування в якості яких можуть виступати атоми з обірваними зв'язками, флуктуаційні мікропустоти. В ланцюжково-кільцевій структурі склоподібного селену такі атоми існують, тому в ньому спостерігається процес релаксації невеликої інтенсивності. При введенні малих концентрацій As в халькоген миш'як утворює зв'язки з халькогеном переважно шляхом розриву довгих ланцюжків або кілець. В цьому випадку імовірність "зшивання" обірваних зв'язків мала і їх відносна кількість в структурі збільшується. Пружність структурного каркасу дещо зменшується. Як наслідок, при $T=80$ К G' для скла As_2Se_{98} менший ніж G' для Se. При дальшому зростанні концентрації миш'яку процес "зшивання" обірваних зв'язків атомів халькогена починає переважати над процесом розриву ланцюжків (кілець), починає утворюватися просторова структура з тригональних пірамід $AsS_{3/2}$, а це в свою чергу обумовлює зменшення концентрації атомів з ненасиченими зв'язками внаслідок чого інтенсивності аномалій Q_m^{-1} і G' в інтервалі 200-250 К

зменшуються. Можна вважати, що при отриманні склоподібних сплавів в системах As-S(Se) і поступовому зростанні вмісту миш'яку відбувається перехід від просторової структури, утвореної ланцюжками і кільцями халькогена до просторової структури, утвореної, в основному, тригональними пірамідами $AsS(Se)_{3/2}$. Цей неперервний процес трансформації структури при монотонному зростанні координаційного числа в досліджуваних системах можна порівняти з структурним переходом, який проявляється на досліджуваних механічних параметрах у вигляді максимуму на концентраційних залежностях висоти піка внутрішнього тертя Q_m^{-1} , зображених на рис.3.

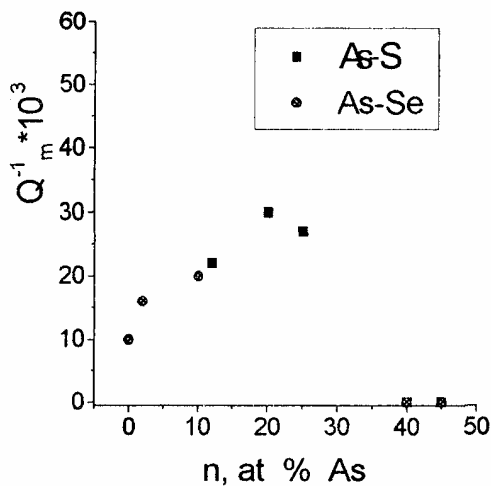


Рис.3: Концентраційні залежності Q_m^{-1}

В області температур 250 К- T_g на даних частотах і амплітудах деформації інших аномалій досліджуваних механічних властивостей немає. Раніше [3] в даних матеріалах було виявлено α - процес механічної релаксації в області $T > T_g$. При значній зміні частоти зовнішнього збуджуючого поля (Гц - кГц - МГц) температури максимумів одних і тих же ефектів можуть зміщуватися від кількох градусів (при великих енергіях активації) до десятків градусів (при малих енергіях

активації), що може привести до накладання високо- і низькоенергетичних релаксаційних процесів в одній температурній області. Поскільки в даній роботі досліджувалися квазістатичні (інфранизкочастотні) пружні властивості, різноенергетичні ефекти не можуть накладатися один на одного, так як вони максимально зміщені вниз по температурній шкалі. Тому, згідно класифікації релаксаційних переходів, прийнятій в релаксаційній спектроскопії, процес механічної релаксації в склах систем As-S(Se) області 200-250 К, як перший при $T < T_g$ ($< T_\alpha$) являється β -процесом.

Як видно з рис.1 максимуми механічних втрат мають досить велику ширину ($\Delta T_{1/2}$), яка визначається при значенні внутрішнього тертя $Q^{-1} = \frac{Q_m^{-1}}{2}$. В

досліджуваних сплавах $\Delta T_{1/2}$ із зростанням концентрації миш'яку зростає від 80 К ($x=0$) до 110 К ($x=25$). Відносно невелика висота Q_m^{-1} (в порівнянні з інтенсивністю втрат механічної енергії при α -релаксації) при значній його розмитості по температурі свідчать про те, що експериментально спостерігаємі максимуми внутрішнього тертя є ширші від дебаївського максимуму Q^{-1} з одним часом релаксації.

Як відомо [4, 5], для максимуму внутрішнього тертя релаксаційного типу, Q^{-1} визначається слідующим виразом:

$$Q^{-1} = Q_m^{-1} \frac{2\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

де $\omega=2\pi\nu$, ν -частота деформування зразка, Q^{-1} - поточне значення внутрішнього тертя, Q_m^{-1} - максимальне значення внутрішнього тертя, τ - час релаксації. Q_m^{-1} і τ залежать від типу релаксаційного процесу і являються параметрами матеріалу зразка.

Дане рівняння являється дебаївською кривою, яка описує форму одиничного релаксаційного піка, максимум якого настає при умові $\omega\tau=1$. Цей пік буде

симетричний в логарифмічних координатах $Q^{-1}=f(\ln\omega\tau)$. Тому переписуємо рівняння (1) у такому вигляді:

$$Q^{-1}=Q_m^{-1} \operatorname{sech}(\ln\omega\tau), \quad (2)$$

де $\operatorname{sech}(u) = \frac{2}{e^u + e^{-u}}$ - гіперболічна функція,

Врахуємо залежність часу релаксації від температури при термічній активації релаксаційного процесу

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

(де E - енергія активації, k - стала Больцмана, T -температура, τ_0 - передекспоненціальний коефіцієнт, τ - час релаксації) і умову настання максимуму

$$2\pi\nu\tau(T_m)=1 \quad (4)$$

де $\tau(T_m)$ - значення часу релаксації при температурі максимуму внутрішнього тертя на частоті деформації ν , отримаємо слідуєчий вираз для температурної залежності внутрішнього тертя

$$Q^{-1} = Q_m^{-1} \operatorname{sech}\left[\frac{E}{k} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right] \quad (5)$$

При відомих температурі максимуму T_m для Q^{-1} на даній частоті ν і енергії активації релаксаційного процесу E можемо розрахувати дебаївський максимум внутрішнього тертя:

$$Q^{-1}(T) = Q_m^{-1} \frac{2 \exp\left(\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right)}{1 + \exp\left(\frac{2E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right)} \quad (6)$$

Із рис.1 (крива 5) бачимо, що експериментальний максимум внутрішнього тертя значно ширше розрахованої по формулі (6) дебаївської кривої. Це свідчить про наявність розподілу часів релаксації. Ширину або "розмитість" спектру часів релаксації стеклол можна описати з допомогою відповідно підбраної функції релаксації. Найбільш широко і вдало для опису релаксації механічних напружень,

деформацій, структурної і діелектричної релаксації, а також для опису результатів вимірювань внутрішнього тертя в оксидних склах [6] використовується функція релаксації Кольрауша:

$$M_r = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right] \quad (7)$$

b - параметр розмиття релаксаційного спектра.

Експериментальні результати вимірювань $Q^{-1}(T)$ нормувались на Q_m^{-1} і співставлялись із теоретичними кривими в залежності від $\ln\omega\tau$:

$$\ln\omega\tau = \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right) \quad (8)$$

Форма нормованих кривих $\frac{Q^{-1}}{Q_m^{-1}}$

визначається лише параметром розподілу часів релаксації і не залежить від величини дефекта модуля зсуву.

На рис.4 приведені експериментальні залежності нормованого внутрішнього тертя стеклол системи As-S від $\ln\omega\tau$ в температурній області β -релаксації.

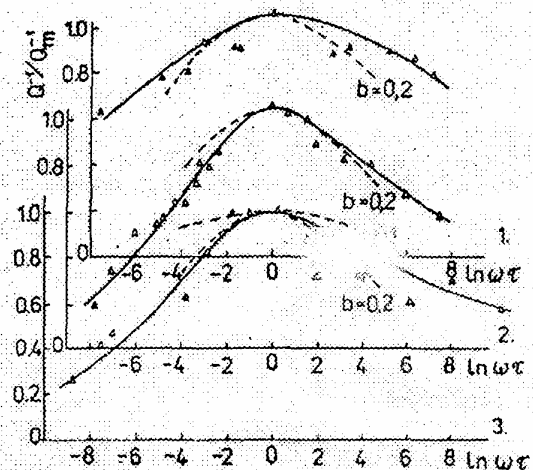


Рис.4: Експериментальні залежності нормованого внутрішнього тертя стеклол As_xS_{100-x} від $\ln(\omega\tau)$; пунктирні лінії – теоретичні залежності нормованого внутрішнього тертя для функції Кольрауша ($b=0,1;0,2$).

Як видно з рис.4 для всіх досліджуваних стеклол максимумами

внутрішнього тертя в координатах $\frac{Q^{-1}}{Q_m^{-1}} = f(\ln \omega \tau)$ мають асиметричну форму. Порівнявши експериментальні нормовані криві з теоретичними залежностями внутрішнього тертя для функції Кольрауша [7] можна побачити, що в досліджуваних склах низькотемпературні максимуми Q^{-1} можуть бути наближено описані функцією релаксації (7), при цьому параметр прозподілу часів релаксації b приймає досить малі значення $0,18 \div 0,25$.

Отже, на основі аналізу отриманих експериментальних результатів і літературних даних встановлено, що в області температур 200-250 К в склах $As_xS(Se)_{100-x}$ проходить β -процес релаксації структури в областях локального розупорядкування з енергіями активації 50-70 кДж/моль, який характеризується широким розподілом спектру часів релаксації і може бути змодельований функцією Кольрауша з параметром $b=0,18 \div 0,25$.

1. Механизмы релаксационных явлений в твёрдых телах. /Под. ред. Постникова В. С., Каунасский политехнический институт, Каунас, 1974, -364 с.

2. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твёрдые тела. М.: Мир, 1986.- 558 с.

3. Биланич В.С., Горват А.А. Высокотемпературный релаксационный переход в халькогенидах мышьяка. //Физ. и хим. стекла,- 1998.-24, №6,- с.825-829.

4. A.S.Novick, B.S.Berry. Anelastic relaxation in crystalline solids.//Academic Press, New York, 1972, -р.41.

5. В. Purniah. Non-Debye relaxation in condensed matter.//World scientific pub., Singapore, 1987. -р.217.

6. Андреев И.В., Балашов Ю.С., Ломовской В.А. Высокотемпературное внутреннее трение бесщелочных боратных стекол. //Физ. и хим. стекла,- 1984.-10, №3, -с.296-300.

7. Макаров В.Н., Балашов Ю.С. Математическое описание максимумов внутреннего трения неорганических стекол в рамках линейной теории вязкоупругости. //Физ. и хим. стекла -1980.-6, №1, -с.74-80.

β - RELAXATION IN CHALCOGENIDE GLASSES

V. S. Bilanich

The internal friction Q^{-1} and shear modulus G' of chalcogenide glasses $As_x(Se)_{100-x}$ were measured in the temperature range $100 K \div T_g$, (T_g - the glass transition temperature) and frequency range $10^{-3} \div 10^{-1}$ Hz. It is shown, that in the temperature range $200 \div 250$ K in researched materials (at $x < 40$ at.%) there is a process of mechanical relaxation in the areas of local clutter their structures identified as the β - process. It is shown, that for the description of a low-temperature maximum of internal friction in the researched materials the function of relaxation

$$M_r = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^b \right] \text{ with the parameter } b=0,18 \div 0,25 \text{ can be utilized.}$$



Віталій Степанович Біланич – доцент кафедри прикладної фізики

Народився в 1963 р. Закінчив фізико-математичний факультет Дрогобицького державного педінституту ім. І.Я.Франко у 1985 р., кандидатську дисертацію захистив у 1992. р.