

ДОСЛІДЖЕННЯ СТЕКОЛ $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ МЕТОДОМ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОЇ СКАНУЮЧОЇ КАЛОРИМЕТРІЇ

**В.С. Біланич¹, В.Б. Онищак¹, І.М. Різак², К. Чах³, К. Флахбарт³,
В.М. Різак¹**

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. А.Волошина, 54
e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

²Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського „ХАІ”, Харків, Україна

³Інститут експериментальної фізики САН, Кошице, Словачія

Досліджено кінетику склування стекол системи Ge-As-Se методом диференціальної скануючої калориметрії. На основі зміщення характеристичних температурних точок ендотермічного процесу в області розм'якшення на кривих ДСК при зміні швидкості сканування, були визначені числові значення енергії активації в'язкої течії. Показано, що вони суттєво залежать від середнього координаційного числа стекол. Проаналізовані особливості та механізми теплових ефектів у досліджених матеріалах.

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) мають багато унікальних властивостей, завдяки яким знайшли своє практичне використання у якості функціональних матеріалів різних пристроїв [1]. Зміною хімічного складу ХСН можна оптимізувати технічні параметри таких пристроїв, отримувати стекла з прогнозованими фізичними властивостями. Прикладний інтерес представляє потрійна система Ge-As-Se, в межах якої варіацією хімічного складу можна змінювати в широкому інтервалі середнє координаційне число Z , отримуючи при цьому структуру сітки скла від одновимірної (при великій концентрації селену) до тривимірної (при великій концентрації германію). Структура ХСН, як і будь-якого некрystalічного матеріалу, є нерівноважною [2]. Тому в ХСН при температурах $T < T_g$ (T_g - температура склування) проходить процес релаксації структури, який призводить до зміни фізико-технічних параметрів пристроїв на основі ХСН. Такий процес релаксації структури скла може бути обумовлений елементарними релаксаційними процесами в структурних одиницях в результаті зміщення окремих атомів в межах метастабільних станів, процесами дифузії, масопереносу при наявності надлишкових атомів у структурній сітці скла у порівнянні з

стехіометричною сполукою. Найбільш інтенсивним і головним процесом релаксації ХСН є процес їхнього склування. У температурній області T_g при зменшенні температури відбувається заморожування рухливості основних структурних фрагментів, які обумовлюють жорсткість структурної сітки скла при $T < T_g$. Ефективними методами дослідження таких процесів є калориметричні методи, зокрема диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) [3–5]. Метою даної роботи було дослідження структурної релаксації халькогенідних стекол потрійної системи Ge-As-Se в області T_g методом ДСК.

Методика експерименту

ДСК – рефлексії зразків ХСН $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ записували з допомогою калориметра Perkin Elmer DSC 7 у режимі нагрівання з різними швидкостями. Виявлення термічних ефектів методом ДСК полягало у вимірюванні різниці теплових потоків, які підводяться до досліджуваного зразка та еталона, для вирівнювання їх температур у процесі нагріву з певною швидкістю. На рис. 1 наведено типову криву ДСК для халькогенідних стекол, які при $T > T_g$ можуть кристалізуватися. В області розм'якшення скла спостерігається:

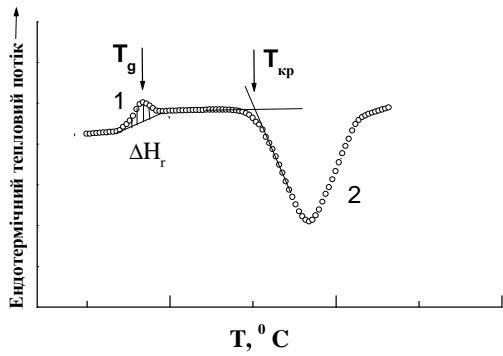


Рис. 1. Типова крива ДСК для халькогенідних стекел які при $T > T_g$ кристалізуються [6].

ендотермічний процес (1), який супроводжується стрибком теплового потоку внаслідок зростання теплоємності досліджуваного зразка при його переході у стан переохолодженої рідини; ендотермічний максимум з площею S_e , обумовлений різницею між швидкістю структурної релаксації досліджуваного скла в області розм'якшення та швидкістю його теплового сканування при реєстрації кривих ДСК. При підвищенні температури в області $T > T_g$ спостерігається екзотермічний процес кристалізації (2) площа якого пропорційна ентальпії кристалізації, а температура кристалізації $T_{кр}$ визначається як точка перетину відповідних прямих.

Стекла ($Ge_4As_4Se_{92}$, $Ge_9As_9Se_{82}$, $Ge_8As_{32}Se_{60}$, $Ge_{16}As_{24}Se_{60}$, $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$,

$Ge_{32}As_8Se_{60}$, $Ge_{40}Se_{60}$) для калориметричних досліджень були синтезовані із вихідних матеріалів Ge, As, Se високої чистоти, які були вакуумовані і запаєні у кварцеві ампули. Потім ампули нагрівали до $650^\circ C$ і витримували впродовж 6 годин при цій температурі. Далі температуру печі підвищували до $820^\circ C$ і після тривалої гомогенізації (20 год.) ампули з розплавами охолоджували гартуванням на повітрі. Перед вимірюваннями був проведений температурний відпал зразків стекел при температурі $T_g - 20^\circ C$. Після цього стекла розтирали у порошки, які засипали у стандартну вимірювальну алюмінієву ампулу приладу PE DSC 7. Маса досліджуваного зразка (порошка) складала 15 мг. Середнє координаційне число Z стекел $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ обчислювали за допомогою формули $Z = 4 \cdot x + 3 \cdot y + 2 \cdot (1 - x - y)$ [7], де координаційні числа для Ge, As і Se дорівнювали відповідно 4, 3 і 2. Наприклад, для скла $Ge_8As_{32}Se_{60}$ $Z = 4 \cdot 0,08 + 3 \cdot 0,32 + 2 \cdot 0,60 = 2,48$.

Результати досліджень та їх обговорення

Для виявлення теплових ефектів запис кривих ДСК ($\Delta Q = F(T)$) проводили при швидкості нагрівання $\nu_h = 20$ К/хв.

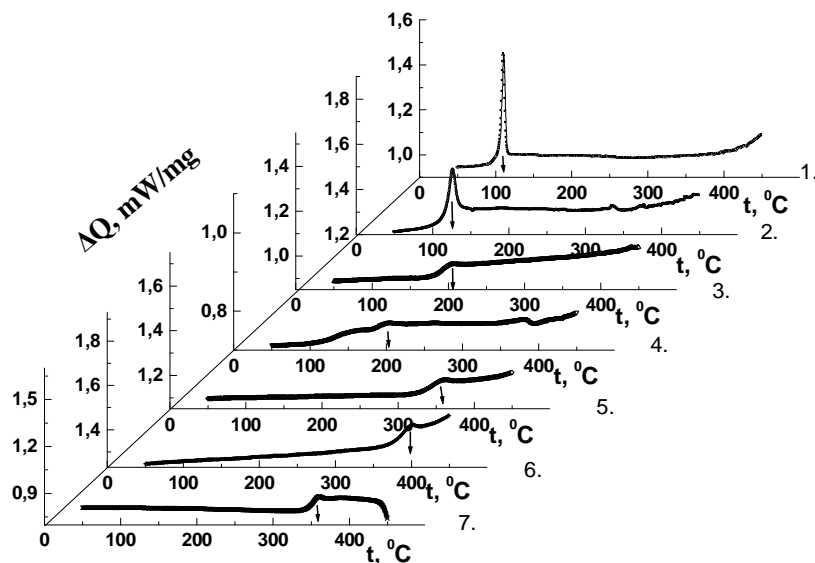


Рис. 2. Криві ДСК для стекел системи Ge-As-Se в інтервалі температур $50^\circ C \dots 450^\circ C$ при швидкості сканування 20 К/мін. Номери стекел наведені у таблиці 1.

На залежностях $\Delta Q=F(T)$ для всіх досліджуваних зразків виявлено ендотермічні ДСК-рефлекси у області їх розм'якшення (рис. 2). Положення області розм'якшення показано стрілкою. Екзотермічні ефекти кристалізації даних стекол у області температур $50^{\circ}\text{C} \dots 450^{\circ}\text{C}$ не спостерігалися. Як видно із графіків $\Delta Q=F(T)$, в області розм'якшення спостерігається стрибок ΔQ у вигляді ендотермічного зсуву базової лінії, а також ендотермічний релаксаційний максимум, інтенсивність якого сильно залежить від хімічного складу зразків. У стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ з високим вмістом селену і, відповідно, низькою температурою розм'якшення висота максимуму велика. Причиною цього може бути значна різниця між температурою синтезу скла T_c та температурою його склування T_g . При

охолодженні розплаву гартуванням на повітрі на початковому етапі швидкість зменшення температури v_c висока. При наближенні до кімнатної температури вона суттєво зменшується [2]. Тому при дослідженні стекол $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ з низьким значенням T_g виконується умова $v_h > v_c$ і висота ендотермічного максимуму велика. При зростанні концентрації германію в стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ T_g значно підвищується. Тому швидкість охолодження розплаву в області T_g зростає, а величини v_h і v_c стають співрозмірними. З рис. 2 видно, що на деяких кривих (1, 2) при $t > 400^{\circ}\text{C}$ значення ΔQ починає зростати, що може бути обумовлено початком випаровування речовини з розплаву. Зменшення ΔQ на кривій 7 може бути обумовлено початком кристалізації скла.

Таблиця 1

Параметри халькогенідних стекол системи Ge-As-Se, розраховані за експериментальними кривими ДСК

	состав	Z	$T_{s,min}, ^{\circ}\text{C}$ 20 K/min	$T_{s,max}, ^{\circ}\text{C}$ 20 K/min	$T_{s,min}, ^{\circ}\text{C}$ 50 K/min	$T_{s,max}$ 50 K/min	U_a kJ/mol
1.	$\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$	2,12	93	121	83	130	130
2.	$\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$	2,27	105	144	101	163	123
3.	$\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$	2,48	165	223	177	234	115
4.	$\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$	2,56	115	227	152	193	120
5.	$\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$	2,64	304	376	320	393	185
6.	$\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$	2,72	350	414	366	419	196
7.	$\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$	2,80	328	371	332	374	205

Із залежностей $\Delta Q=F(T)$ були визначені "onset" значення температур розм'якшення T_s стекол $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ [8]: визначалася точка перетину базової лінії кривої ДСК з дотичною до зростаючої вітки ендотермічного піка (рис.3).

Як видно з рис. 3, T_s закономірно зростає при підвищенні середнього координаційного числа Z. Для стекол $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ і $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ в області розм'якшення спостерігаються певні особливості. У склі $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ при $t > 93^{\circ}\text{C}$ спостерігається злам на залежності $\Delta Q=F(T)$. ΔQ відхиляється від базової лінії і починає дещо зростати. При $t > 105^{\circ}\text{C}$ спостерігається ендотермічний максимум. Причиною поетапного розм'якшення може бути наявність у структурі скла різних

структурних одиниць, розмороження рухливості яких обумовлює перехід даного матеріалу у в'язкотекучий стан. Оскільки у даному склі концентрація селену висока, то в структурі містяться фрагменти Se_n ($n > 2$). Структура такого скла є дещо подібна до одновимірної ланцюгової структури скла Se. Але у склі $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ за рахунок наявності трьохкоординуваних атомів As і чотирьохкоординуваних атомів Ge формуються структурні одиниці $\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$, $\text{GeSe}_{4/2}$ [2]. Структурна жорсткість сітки скла зростає за рахунок зменшення середньої довжини одномірних фрагментів Se_n та їх поперечного зшивання двох- ($\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$) і трьохвимірними ($\text{GeSe}_{4/2}$) комплексами. У зв'язку з цим процес розм'якшення скла стає поетапним. При подальшому зменшенні вмісту

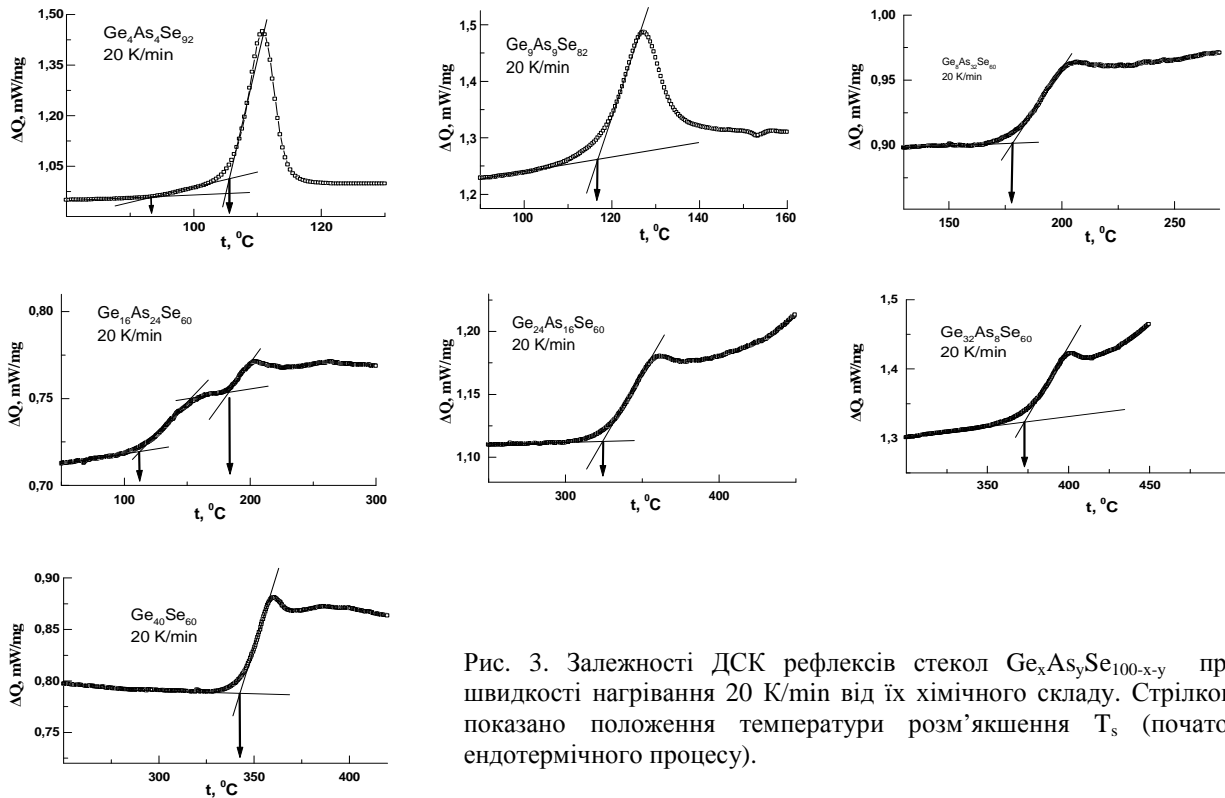


Рис. 3. Залежності ДСК рефлексів стекел $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ при швидкості нагрівання 20 K/min від їх хімічного складу. Стрілкою показано положення температури розм'якшення T_s (початок ендотермічного процесу).

селену та зростанню Z одновимірні селенові комплекси Se_n повністю зникають. Аналогічна ситуація спостерігається в області розм'якшення скла $Ge_{16}As_{24}Se_{60}$. Його основними структурними одиницями його є $As(Se_{1/2})_3$, $GeSe_{4/2}$. З рис. 3 і таблиці 1 видно, що при зростанні концентрації Ge в стеклах $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ ($x > 16$) температура розм'якшення сильно зростає. Можна припустити, що процес розм'якшення $Ge_{16}As_{24}Se_{60}$ обумовлений розмороженням рухливості кінетичних одиниць $As(Se_{1/2})_3$, $GeSe_{4/2}$, які формують у сітці скла окремі структурні підсистеми, температури розм'якшення яких не співпадають.

При зростанні швидкості нагрівання ДСК рефлексів закономірно зсуваються вгору по шкалі температур. На рис. 4 наведені криві ДСК стекел $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ при швидкості нагрівання 50 K/min. З рис. 4 видно, що для стекел $Ge_4As_4Se_{92}$ і $Ge_9As_9Se_{82}$ максимуми на кривих $\Delta Q = F(T)$ зменшуються по висоті. При цьому стрибок ΔQ при розм'якшенні зростає приблизно у два рази. Для стекел інших складів стрибки ΔQ теж помітно

зростають, а їх температури T_s , при зростанні швидкості нагрівання, підвищуються. Як видно з рис. 3, 4, форми кривих ДСК в області розм'якшення при однаковій швидкості нагрівання для стекел $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ є різними. Однією з причин даного ефекту може бути суттєва відмінність параметрів (часів релаксації, енергій активації релаксаційного процесу, ширини температурної області розм'якшення) структурної релаксації досліджуваних матеріалів при їх склуванні внаслідок охолодження на повітрі нагрітого до певної температури ($820^\circ C$) розплаву ХСН. У зв'язку з цим на ентальпійній діаграмі склування і кристалізації з розплаву стекла різних складів займуть стани з різною ентальпією [6]. Ступінь їх "нерівноважності" буде залежати від того, наскільки встигла зреласувати структурна сітка скла в області T_g при її утворенні внаслідок охолодження розплаву з швидкістю V_c .

Із кривих ДСК були визначені інтервали розм'якшення $\Delta T_s = T_{s \max} - T_{s \min}$ [8]. В залежності від хімічного складу для

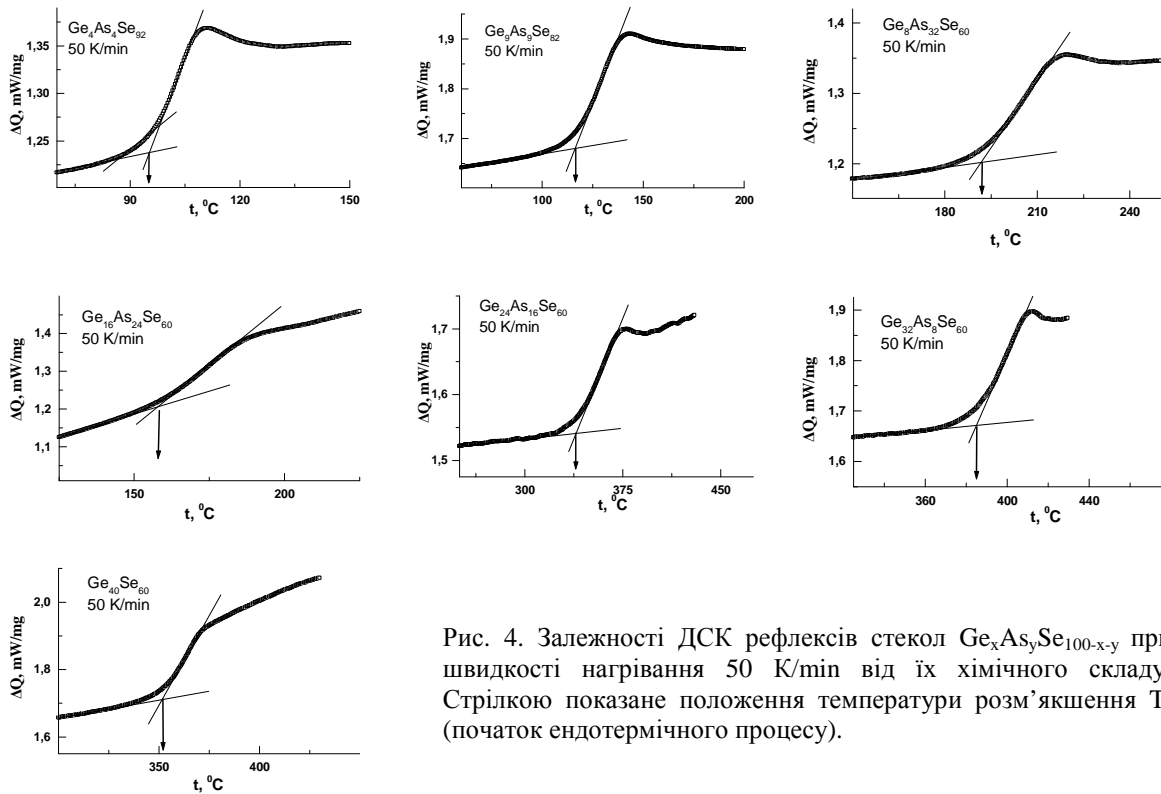


Рис. 4. Залежності ДСК рефлексів стекел $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ при швидкості нагрівання 50 K/min від їх хімічного складу. Стрілкою показане положення температури розм'якшення T_s (початок ендотермічного процесу).

досліджених стекел $\Delta T_s \approx 30 \text{ K} \dots 80 \text{ K}$ при $v_h = 20 \text{ K/хв.}$ Для визначення енергії активації U_a були визначені температури максимумів T_m ендотермічних піків для стекел $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ при різних швидкостях нагрівання. Якщо ендотермічний ефект мав форму стрибка ΔQ , то для розрахунку U_a визначали температуру $T_{s \text{ max}}$ методом дотичних: тобто визначалася точка перетину дотичної до базової лінії кривої ДСК в області $T > T_s$ із дотичною до зростаючої вітки ендотермічного стрибка.

На рис. 5 наведено залежності $\Delta Q = F(T)$ для скла $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$ при різних швидкостях сканування. Як видно з рисунка, при підвищенні швидкості нагрівання температура максимуму T_m зростає. T_m знаходили апроксимацією максимумів ΔQ з допомогою полінома 5 степеня (крива 1 на рис. 5, вставка). Розрахунок енергії активації в'язкої течії U_a проводили з допомогою залежності T_m від швидкості нагріву v_h на основі рівняння: $\Delta(\ln v_h) / \Delta(T_m^{-1}) = -U_a / R$, (R – універсальна газова стала) [9].

Енергія активації досліджених стекел суттєво залежить від хімічного складу (таблиця).

При зростанні Z від 2,12 до 2,48 параметр U_a змінюється від 130 кДж/моль до 115 кДж/моль. Потім U_a зростає до 120 кДж/моль ($Z = 2,56$). В інтервалі $Z = 2,56 - 2,64$ спостерігається стрибок енергії активації від 120 кДж/моль до 185 кДж/моль. Така поведінка параметра U_a може бути обумовлена зміною домінуючої структурної одиниці, яка

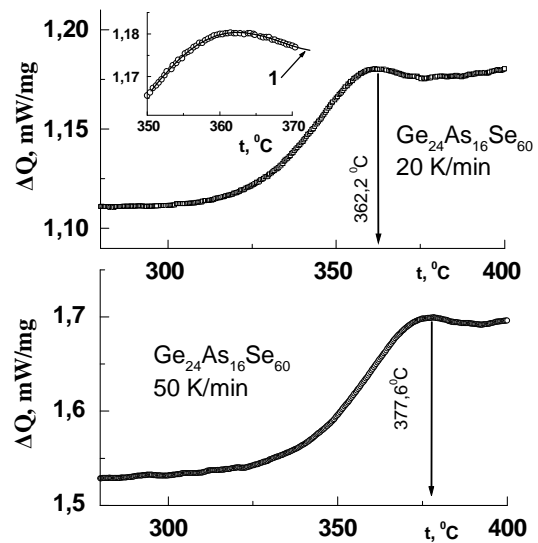


Рис. 5. Залежності $\Delta Q = F(T)$ для скла $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$ при $v_h = 20 \text{ K/min.}$ і 50 K/min. На вставці показано апроксимацію максимуму ΔQ з допомогою полінома.

обумовлює процес структурної релаксації стекел $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ при їх розм'якшенні. У стеклах з малою концентрацією германію процес структурної релаксації в області ΔT_s обумовлений в основному розморожуванням рухливості ланцюжкових фрагментів Se_n різної довжини ($n > 2$), а також пірамідальних блоків $\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$. В стеклах з високим вмістом германію ($Z > 2,6$) високотемпературна структурна релаксація в області розм'якшення може бути обумовлена розморожуванням рухливості структурних комплексів $\text{GeSe}_{2/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$.

Результати досліджень структурної релаксації стекел $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ методом ДСК добре корелюють із отриманими раніше результатами досліджень механічної релаксації стекел цих же складів. Тому, на основі отриманих результатів можна зробити висновок про те, що в області $Z \approx 2,6$ проходить структурний фазовий перехід, обумовлений утворенням тривимірної структурної сітки в стеклах системи $\text{Ge}-\text{As}-\text{Se}$ з високим вмістом германію (при $Z > 2,6$).

Висновки

На основі результатів досліджень структурної релаксації стекел $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ в області температур

$50^\circ\text{C} \dots 450^\circ\text{C}$ методом ДСК встановлено, що при зростанні Z відбувається суттєва зміна термодинамічних параметрів даних матеріалів у області розм'якшення. Отримані числові значення енергії активації в'язкої течії стекел системи $\text{Ge}-\text{As}-\text{Se}$ і встановлена кореляція між залежністю $U_a = F(Z)$ та аналогічною залежністю енергії активації α -процесу механічної релаксації даних матеріалів. Отримані залежності $U_a = F(Z)$ вказують на наявність структурного фазового переходу в стеклах системи $\text{Ge}-\text{As}-\text{Se}$. Показано, що зміна форми ендотермічних ДСК-рефлексів у досліджених стеклах може бути обумовлена зміною співвідношення між швидкістю теплового сканування зразків і швидкістю їх структурної релаксації при склоутворенні.

Подяка. Автор цієї статті В. Біланич вдячний Національній стипендіальній програмі SAIA Словацької Республіки за отримання фінансової підтримки для виконання цієї наукової роботи в Інституті експериментальної фізики (м. Кошице, Словачія).

Література

1. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів. – Ужгород, 1999. – 392 с.
2. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. – 556 с.
3. Golovchak R., Shpotyuk O., Shpotyuk M., Gorecki Cz., Kozdras A. Ageing effects in $\text{As}_{10}\text{Se}_{90}$ chalcogenide glasses induced by γ -irradiation // Ukr. J. Phys. – 2005. V.50. N7. – P. 690-693.
4. Wang Y., Boolchand P., Micoulaut M. Glass structure, rigidity transitions and the intermediate phase in the $\text{Ge}-\text{As}-\text{Se}$ ternary // Europhys. Lett., V.52. N6, 2000, P. 633–639.
5. Boolchand P., Georgiev D.G., Goodman B. Discovery of the intermediate phase in chalcogenide glasses // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials V.3, N3, 2001, P. 703 – 720.
6. Saiter J.M. Physical ageing in chalcogenide glasses // JOAM, V.3, N3, 2001, P. 685-694.
7. Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses // Phys.Rev.B 39, 1989. - P. 1270.
8. Stavrou E., Adamaki V., Sotiriou G., Kriptou S., Raptis C. High-temperature Raman and DSC studies of ternary floppy chalcogenide glasses // JOAM, V.9, N.10, 2007. - P. 3103 – 3107.
9. Ritland H.N. Density phenomena in the transformation range of a borosilicate crown glass // J. Am. Ceram. Soc. V.37, N8, 1954, P. 370–377.

THE INVESTIGATION OF THE GLASSES $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY METHOD

**V.S. Bilanych¹, V.B. Onyshchak¹, I.M. Rizak², K. Csach³,
K. Flachbart³, V.M. Rizak¹**

¹Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Ukraine, Voloshin str., 54
e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

²National Aerospace University „Kharkiv Aviation Institute”, Kharkiv, Ukraine

³Institute of Experimental Physics SAS, Koshice, Slovakia

The kinetics of glass transition of the Ge-As-Se glasses is investigated by differential scanning calorimetry method. For based on the displacement the characteristic temperature points in the endothermic process of the softening region on the DSC curves when changing scan speeds were determined numerical values of activation energy of viscous flow. It is shown that they strongly depend on the average coordination number of glasses. The features and mechanisms of thermal effects in the studied materials was analyzed.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

**В.С. Биланич¹, В.Б. Онищак¹, И.М. Ризак², К. Чах³, К. Флахбарт³,
В.М. Ризак¹**

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, ул. А.Волошина, 54
e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

²Національний аерокосмічний університет ім. Н.Е. Жуковського „ХАІ”,
Харьков, Україна

³Інститут експериментальної фізики САН, Кошице, Словачія

Исследовано кинетику стеклования стекол системы Ge-As-Se методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На основании смещения характеристических температурных точек эндотермического процесса в области размягчения на кривых ДСК при изменении скорости сканирования были определены числовые значения энергии активации вязкого течения. Показано, что они существенно зависят от среднего координационного числа стекол. Проанализированы особенности и механизмы тепловых эффектов в исследованных материалах.