

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
УЖГОРОДСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

БІЛАНИЧ Віталій Степанович

УДК 661.1; 537.213

**ПРОЦЕСИ МЕХАНІЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ
В СКЛОПОДІБНИХ СУЛЬФІДАХ
І СЕЛЕНІДАХ МИШ'ЯКУ**

**[Спеціальність 01.04.10 — фізика напівпровідників
та діелектриків]**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Ужгород — 1993



00814457 (T)

Робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників Ужгородського державного університету.

Науковий керівник: Лауреат Державної премії
доктор фізико-математичних
наук, професор ТУРЯНЦЯ І. Д.

Цілісні опоненти: доктор фізико-математичних
наук, професор КІКІНЕНІ А. А.
доктор фізико-математичних
наук, Левицький Р. Р., м. Львів,
Інститут фізики конденсованих систем.

Провідна установа: Фізико-технічний інститут низьких
температур, м. Харків.

Захист відбудеться " 18 " лютого 1993 р. о 14⁰⁰ годині
в аудиторії № 181 на засіданні спеціалізованої ради К 068.07.02 по
захисту дисертацій на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-
математичних наук при Ужгородському державному університеті.
(294 000, м. Ужгород, вул. Горького, 46).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Ужгородського
державного університету. (м. Ужгород, вул. Кремлівська 9).

Автореферат розісланий " 16 " січня 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради
доктор фіз.-мат. наук, професор

Блещан Д. І.



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ

УЖГОРОДСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Біланіч Віталій Степанович

УДК 661.1;537.213

ПРОЦЕСИ МЕХАНІЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ В СКЛОПОДІБНИХ
СУЛЬФІДАХ І СЕЛЕНІДАХ МИШ'ЯКУ.

(Спеціальність 01.04.10 - Фізика напівпровідників та діелектриків)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня

кандидата фізико-математичних наук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток сучасної електронної техніки характеризується все більш широким впровадженням нових матеріалів у виробництво. Особливе місце серед них займають склоподібні напівпровідники, одержані вперше на основі сплавів халькогенідів деяких елементів. Дані матеріали утворили в теперішній час широкий клас аморфних напівпровідників, синтезуються, застосовуються та досліджуються в багатьох наукових центрах і відомі під назвою халькогенідних склоподібних напівпровідників (хсн).

Серед хсн найбільш повно вивчені сплави бінарних систем As-S та As-Se, які є базовими для отримання більш складних некристалічних напівпровідників. Дослідження стекол $As_xS(Se)_{100-x}$ методами КР та ІЧ спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу дозволили виявити деякі риси полімерності їх будови, тому подальше їх дослідження необхідне для з'ясування природи склоподібного стану, що є однією з фундаментальних задач фізики неупорядкованих систем. Аномально високі значення ряду фізичних параметрів хсн забезпечують їм надзвичайно широкі можливості практичного застосування. У зв'язку з цим інтенсивно вивчалися їх електрофізичні, оптичні, акустичні та інші властивості. В той же час відсутні дослідження механічних властивостей, а також процесів та механізмів, які обумовлюють часові зміни, тобто релаксацію, фізичних параметрів даних матеріалів.

Враховуючи вище сказане, представляє науковий і практичний інтерес дослідження механічної релаксації в склоподібних сульфідех та селенідах миш'яку в широкому температурному інтервалі, включаючи область температури склування T_g . Оскільки при зменшенні частоти деформування весь релаксаційний спектр зсувається в область більш низьких температур, для досліджень процесів релаксації в околі T_g доцільно вибирати більш низькі частоти.

Об'єктом для досліджень механічної релаксації на інфрачервоних

частотах були вибрані скла бінарних систем $As-S(Se)$, які являються модельними хсн.

Метою роботи було експериментальне дослідження і феноменологічне описання процесів механічної релаксації в склоподібних сплавах бінарних систем $As-S(Se)$ в широкому інтервалі температур та частот.

Застосування низькочастотних релаксометрів прямого типу для дослідження внутрішнього тертя (Q^{-1}) стекол систем $As-S(Se)$ дозволило виявити значне поглинання механічної енергії в області температури склування T_g . Для визначення параметрів таких процесів необхідно отримати декілька температурних спектрів при різних частотах, або частотних при різних температурах. Доцільно вибрати перший метод, оскільки другий важко реалізувати на одній установці. Крім того, при дослідженні релаксаційних процесів з великими дефектами пружного модуля постійність частоти забезпечує лише режим вимушених коливань, а відсутність розтягуючих механічних напруг на досліджуваний зразок-метод оберненого крутильного маятника.

У зв'язку з цим необхідно було розв'язати наступні задачі:

1. Розробити і виготовити крутильний маятник оберненого типу для комплексного дослідження механічних властивостей стекол в широких діапазонах частот ($0; 10^{-3} + 10^1$ Гц), амплітуд ($10^{-5} + 10^{-1}$), механічних напруг ($0 + 10^7$ Па) і температур (77 К; 600 К).
2. Провести дослідження механічних властивостей халькогенідних стекол систем $As-S(Se)$, $100-\%$ в діапазонах частот $10^{-3} + 10^1$ Гц і області температур 77 К $+ T_g + 50$ К.
3. Встановити залежність параметрів релаксаційних процесів від хімічного складу і технологічних умов приготування скла.
4. Встановити загальні закономірності, характер, тип і механізми релаксаційних процесів, визначивши їхні енергії активації, характерні часи релаксації, параметри розподілу релаксаторів.
5. Провести описання внутрішнього тертя стекол систем $As-S(Se)$, $100-\%$

в рамках лінійної теорії в'язкопружності та інтерпретацію отриманих результатів за допомогою механічних моделей.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. Для халькогенідних стекол систем $As-S(Se)$ різних складів вперше одержані спектри внутрішнього тертя Q^{-1} та комплексного модуля в'язу G^* в широких діапазонах температур [77 K; $T_g + 50$ K] і частот [10^{-3} – 10^1 Гц].
2. Показано, що лінійне наближення теорії в'язкопружності адекватно описує механічні властивості стекол $As_xS(Se)_{100-x}$ в широкому інтервалі температур (77 K; $T_g + 50$ K) лише при малих рівнях деформації ($\epsilon < 5 \times 10^{-5}$). При великих деформаціях в області температур $T \sim T_g$ в даних матеріалах спостерігається слабка зростаюча залежність $Q^{-1}(\epsilon)$.
3. Вперше в інтервалі температур $T_g + T_g + 50$ K на частотах 10^{-3} – 10^1 Гц в склах систем $As-S(Se)$ виявлений сильний релаксаційний процес, що являється основним α -процесом, в області якого спостерігається гістерезис механічних властивостей. Релаксаційний процес в області температур 200–250 K являється β -процесом механічної релаксації.
4. Визначені характер і механізми α - та β - процесів механічної релаксації. Побудовані механічні діаграми Коула–Коула, за допомогою яких визначені параметри розподілу релаксаторів для β -процесу і низькотемпературної області α -процесу. Експериментально визначені функції релаксації інтегральних рівнянь Вольтерра для α - та β -процесів, а також параметри розподілу для високотемпературної частини α -процесу.
5. Встановлено, що α -процес механічної релаксації являється переходом стекол $As_xS(Se)_{100-x}$ у високоеластичний стан при малих рівнях деформації і може бути проінтерпретований в рамках моделі кооперативного руху структурних елементів поблизу T_g .
6. Вперше встановлено, що високоеластичні властивості халькогенідних

стекол $As_2S_3(Se)_{100-x}$ при малих рівнях деформації і температурах більших T_g визначаються наявністю в них зон структурної кореляції.

7. На основі отриманих експериментальних результатів побудована якісна діаграма механічних станів, яка дозволяє пояснити поведінку механічних властивостей халькогенідних стекол в широкій області температур ($77\text{ K}; T_g + 50\text{ K}$).

Практична цінність. Виготовлена установка, яка дозволяє проводити комплексні вимірювання механічних властивостей твердих тіл в динамічному, квазістатичному, статичному і комбінованому режимах механічного навантаження в широких температурному та частотному інтервалах.

Показана можливість застосування метода внутрішнього тертя для дослідження динаміки структури халькогенідних стекол і процесів розм'ягчення, ліквідації, кристалізації.

Отримані експериментальні результати можуть бути використані для розрахунку інших характеристик даних стекол (наприклад, в'язкості), а також встановлення оптимальних режимів відпаду високоякісних оптичних елементів.

На захист виносяться:

Експериментальні залежності квазістатичного комплексного модуля зсуву, спектри внутрішнього тертя халькогенідних стекол систем $As-S(Se)$ в діапазоні температур $77\text{ K} \dots T_g + 50\text{ K}$ і частот $10^{-3}\text{ Гц} + 10^1\text{ Гц}$ і визначені з них параметри виявлених β - та α -процесів механічної релаксації;

а також наступні положення:

1. Процес механічної релаксації в халькогенідних склах систем $As-S(Se)$ в області температур $200+250\text{ K}$ і частот $10^{-3}\text{ Гц} + 10^1\text{ Гц}$ являється β -переходом і зв'язаний з рухливістю структури в областях її локального розупорядкування.

2. Високотемпературний процес механічної релаксації в області тем-

ператур $T_g; T_g + 50$ К і частот $10^{-3} + 10^1$ Гц являється основним α -переходом стекол систем As-S(Se) і зв'язаний з повним розморожуванням (делокалізацією) сегментальної рухливості структури.

3. При малих рівнях деформації α -процес є переходом досліджуваних стекол у високоеластичний стан, який визначається наявністю в досліджуваних системах зон структурної кореляції.

4. В рамках лінійної теорії в'язкопружності механічні властивості досліджуваних стекол в області β -процесу описуються функцією релаксації Кольрауша з параметром розподілу релаксаторів δ , який змінюється в залежності від хімічного складу від 0,18 до 0,25. В області α -процесу внутрішнє тертя в склах $As_xS_{100-x}(Se)_x$ в високим вмістом м'яка, а також в склоподібному селені задовільно апроксимується функціями релаксації Кольрауша з параметром $\delta = 0,70 \dots 0,90$ або Работнова з параметром $\gamma = 0,70 \dots 0,82$. При зростанні концентрації сірки в досліджуваних склах високотемпературний максимум внутрішнього тертя описується функцією релаксації Работнова, при цьому γ зменшується до 0,30.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на наступних конференціях і нарадах:

1. Всесоюзному науково-технічному семінарі "Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твердых телах". Львів-Дрогобич, 1990 р.

2. Всесоюзній нараді по фізико-хімічному аналізу, м. Саратов, 1991 р.

3. І Українській конференції молодих вчених і спеціалістів "Фізика і хімія складних напівпровідникових матеріалів", 6-12 грудня, 1992 р. м. Ужгород.

4. Щорічних конференціях молодих вчених УжГУ 1988-1990 рр.

Публікації. По матеріалам дисертації опубліковано 13 робіт, представлених в кінці автореферату.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, чо-

тирьох глав, висновків, списку літератури. Вона містить 125 сторінок машинописного тексту, 4 таблиці, а також список літератури з 109 найменуваннями.

Зміст роботи.

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульована мета роботи, визначена наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, приведені основні положення, які виносяться на захист, а також коротка анотація дисертаційної роботи.

Перша глава присвячена огляду літератури. Приведені основні положення і формули теорії релаксаційної спектроскопії, які дозволяють описати неперервно і поступово змінну структуру нерівноважного склоподібного матеріалу. Тут же розглянуті склоутворення в бінерних системах As-S(Se), модельні уявлення про структуру досліджуваних склоподібних сплавів, які базуються на даних коливальної (ІЧ, КР) спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу, а також їх деякі фізико-хімічні властивості. Розглянуті і проаналізовані малочисленні експериментальні результати по дослідженню дисипації механічної енергії в халькогенідних склах, отримані в основному на високих (МГц) частотах та методом коливань згину. Зроблені висновки про те, що наявні літературні дані не дозволяють виявити механізми та встановити характер процесів релаксації в області низьких температур, а високотемпературна область залишається не дослідженою.

В другій главі описана виготовлена експериментальна установка для комплексного дослідження механічних властивостей твердих тіл в широких температурному та частотному інтервалах.

Для дослідження процесів механічної релаксації в халькогенідних склах були вибрані режими вільнозатухаючих і вимушених коливань на швидких ($f=1-20$ Гц) та інфранизких ($f=0,501+0,1$ Гц) частотах, які

реалізуються в твердих тілах на основі крутильних маятників і дозволяють проводити дослідження в областях великої (при $T < T_g$) і малої (при $T > T_g$) жорсткості структурного каркасу скла. Принципи вимірювань на розробленій установці полягає у визначенні деформації і кручення зразка за допомогою фотоелектричних та ємнісних датчиків переміщення. Механічні напрути створюються електромагнітною системою спеціальної конструкції. Використання крутильного маятника оберненого типу дозволяє позбавитися розтягуючих механічних напруг, які діють на зразок в релаксометрах прямого типу. Експериментальна установка дає можливість в широких діапазонах температур [77 К; 600 К], механічних напруг [$0 < \sigma < 10^7$ Па], амплітуд відносної деформації від 10^{-6} до 10^{-1} проводити наступні види вимірювань:

1. В режимі вільнозатухаючих коливань визначити температурно-частотні залежності внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля зсуву G ($f = 1 \pm 20$ Гц).
2. В режимі вимушених інфрачисто-високочастотних коливань проводити запис петель механічного гістерезису ($f = 10^{-3} \pm 10^{-1}$ Гц).
3. В режимі статичних навантажень проводити дослідження матеріалу на повзучість (релаксацію деформації $\epsilon(t)$); релаксацію механічної напрути $\sigma(t)$; записувати термомеханічні криві $\epsilon(T)$ при $\sigma(T) = \text{const}$ і $\sigma(T)$ при $\epsilon(T) = \text{const}$.
4. Проводити вимірювання в комбінованому режимі, тобто записувати петлі механічного гістерезису статично навантаженого зразка (комбінація режимів 2 і 3) або визначати Q^{-1} і G в режимі вільнозатухаючих коливань статично навантаженого зразка (комбінація режимів 1, 3).

У вимірюваннях, які проводяться в роботі, внутрішнє тертя і модуль зсуву знаходилися по формулах: $Q^{-1} = \frac{1}{\pi \cdot n} \cdot \ln \frac{A_1}{A_2}$ і $G = A \cdot \frac{l}{a^4} \cdot f^2$, де n - число коливань при зміні амплітуди деформації від A_1 до A_2 , l і a - довжина і поперечний переріз зразка (в мм), f - частота (в Гц), $A = 62,8 \cdot 10^6$ (кг · м²) - форм-фактор установки - для режиму вільнозатухаючих коливань і $\eta \ln \delta = |AB|/|CD|$, $Q^{-1} = \frac{1}{2} \frac{\delta}{\sqrt{1 - \delta^2}}$ і $G = 1,4376 \times$

$\times 10^{10} \cdot \frac{l Y_0 J}{a^4 B_0 Y}$, де $|AB|$ - довжина відрізка, який відсікає еліпсо механічного гістерезису ($\epsilon = f(\sigma)$) на осі деформацій при $\sigma = 0$, $|CD|$ - довжина відрізка, рівна подвійній максимальній амплітуді механічних коливань, l - довжина зразка (мм), a - сторона основи (мм), J - струм котушок (мА), Y_0, B_0, Y - параметри еліпса (мм) - для режиму вимушених коливань.

В динамічному режимі фон установки носить лінійний характер і слабо залежить від частоти, так як при вільнозатухаючих коливаннях котушки електромагнітної системи маятника розімкнуті. Для режиму вимушених коливань фон установки також представляє собою прямі лінії з малим кутом нахилу до осі температур, але абсолютна величина фону сильно залежить від частоти. Похибки вимірювань Q^{-1} і G' склали в режимі вільнозатухаючих коливань 10 % і 6 %, в режимі вимушених коливань 5 % і 3 % відповідно.

Поскілки неорганічні скла являються лінійними в'язкопружними матеріалами, їх механічні властивості описуються в рамках лінійної теорії в'язкопружності, основов якої являються інтегральні рівняння Больцмана:

$$\sigma(t, \epsilon) = E_0 \epsilon(t) - \int_0^t f(t-\theta) \epsilon(\theta) d\theta$$

якщо задано закон часової зміни деформації $\epsilon = \epsilon(t)$ і

$$\sigma(t, \sigma) = \sigma(t) / E_0 + \int_0^t f_1(t-\theta) \sigma(\theta) d\theta$$

якщо задано залежність від часу механічної напруги $\sigma = \sigma(t)$, де $f(t-\theta)$ і $f_1(t-\theta)$ ядра інтегральних рівнянь, E_0 - модуль пружності (дінг.асузу).

При періодичних деформаціях з симетричним циклом компоненти B' і B'' комплексного модуля пружності B^* мають вид:

$$B' = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln \tau$$

$$B'' = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln \tau$$

де ω - циклічна частота, τ - час релаксації, $H(\tau)$ - функція розподілу рела-

кваторів.Тоді,маючи набір кривих $Q^{-1}(T),G(T)$ при різних частотах і користуючись умовою максимуму $\omega\tau=1$ можна знайти енергію активації U і константу τ_0 у рівнянні $\tau=\tau_0 \exp(U/kT)$.

В третій главі приведені спектри внутрішнього тертя і модуля зсуву сплавів бінарних систем As-S і As-Se,отримані в режимі вільно затухаючих та вимушених коливань в широкому інтервалі частот [10^{-3} - 10^1 Гц] і температур [77 К...Т_ε+50 К].

Амплітудні залежності внутрішнього тертя $Q^{-1}(\epsilon)$ при різних температурах показують,що Q^{-1} не залежить від ϵ при $T < T_\epsilon$,однак при $T \approx T_\epsilon$ незалежність Q^{-1} від ϵ виконується лише при малих рівнях деформації ϵ .При великих рівнях деформації спостерігається слаба зростаюча залежність $Q^{-1}(\epsilon)$,тому всі експерименти по дослідженні механічної релаксації в склах $As_xS_{100-x}(Se)$ проводились при $\epsilon < 10^{-4}$.

На залежностях $Q^{-1}(T),G'(T)$ для всіх досліджуваних стекол $As_xS_{100-x}(Se)$ при $x < 40$ в області температур 200-250 К спостерігаються аномалії у вигляді розмитого максимуму внутрішнього тертя Q^{-1} ,якому відповідає дефект модуля зсуву $\Delta G'$.

Висота піка і дефект модуля максимальні для складів $As_{20}S_{80}$ та $As_{10}Se_{90}$ і рівні нулю при $x > 40$.

Енергії активації даного процесу E_p ,визначені по частотному зсуву піка Q^{-1} ,лежать в межах 50-100 кДж/моль, $\tau_0 \approx 10^{-15}$ - 10^{-16} с.Залежності $\ln\tau=f(T^{-1})$ добре екстраполюються прямими лініями.Пониження температури початку охолодження розплаву зменшує інтенсивність даного релаксацийного процесу.Лінійні розміри релаксаторів,які беруть участь в низькотемпературному процесі релаксації складають $1 \div 5$ Å.Аналіз отриманих результатів дозволив зробити висновок про те,що причиною даного процесу механічної релаксації являється сегментальна рухливість структури в областях локального розупорядкування, в ролі яких можуть виступати місця менш щільної упаковки сітки скла-околи атомів халькогена в об'єднаних "блукуючими" зв'язками, мікро-

пустоти.

В області температур $T > T_g$ для всіх стекол систем As-S(Se) експериментально виявлено релаксацийний α -процес, який супроводжується значним (більше ніж в 10^2 раз) спадом модуля зсуву. Залежності $\ln \tau = f(1/T_\alpha)$, де T_α - температура високотемпературного максимуму внутрішнього тертя, добре екстраполюються прямими лініями. Енергії активації E_α даного процесу, визначені по частотному зсуву T_α , перевищують енергії активації в'язкої течії даних стекол, залежать від концентрації калклогена і знаходяться в межах 360+440 кДж/моль для стекол $As_x S_{100-x}$ і 360+480 кДж/моль для стекол $As_x Se_{100-x}$. Термоліквівання в інтервалі $T_g - 100$ К, $T_g + 50$ К показує на оборотність максимуму $Q^{-1}(T)$ в області T_g для всіх досліджуваних стекол. В цій області температур спостерігається гістерезис механічних властивостей, що пояснюється відмінністю температурно-часових умов проведення дослідів при нагріванні та охолодженні.

На основі аналізу отриманих результатів зроблено висновок про те, що максимум механічних втрат в даних матеріалах в області температур $T_g \dots T_g + 50$ К обумовлений процесом механічного склування з переходом досліджуваних стекол у високоеластичний стан вище T_g . Даний перехід має кооперативний характер і зв'язаний із повним розморозуванням сегментальної рухливості структури, яка в області низькотемпературного (200+250 К) релаксацийного процесу носила тільки локальний характер і при $T > T_g$ все менше локалізована. Оцінки розмірів релаксуючих фрагментів структури при α -переході, знайдених із отриманих значень модуля високоеластичності G_∞ , показали їх хороше співпадання з величинами зон структурної кореляції, визначених по частотному зсуву бозонного піка в спектрах КРС досліджуваних стекол. Тому можна допустити, що високоеластичні властивості калклогенідних стекол систем As-S(Se) визначаються наявністю в них областей структурної кореляції розмірами 6 ± 10 Å, співрозмірними по величині з се-

реднім порядком в даних матеріалах.

Додатковий високотемпературний максимум, який спостерігається на спектрах внутрішнього тертя деяких стекол ($As_{12}S_{88}Se$), пов'язаний із ліквідаційними та кристалізаційними процесами в даних матеріалах.

На основі отриманих результатів, а також аналізу літературних даних побудована якісна діаграма механічних станів, яка дозволяє пояснити поведінку пружних і в'язкопружних властивостей досліджуваних стекол в широкому інтервалі частот, температур, механічних напруг, особливістю якої являється наявність області високоеластичності.

Четверта глава присвячена вивченню розподілу релаксаторів та описанню максимумів внутрішнього тертя в склах $As-S(Se)$ в рамках лінійної теорії в'язкопружності.

В області температури склування залежності $\ln Q^{-1} = f(1/T)$ для всіх досліджуваних стекол добре описуються рівняннями $\ln Q^{-1} = A/T + B$, на яких спостерігається добре виражений злом при деякій температурі T_0 . Зростання кількості халькогена порівняно з стехіометричними сполуками $As_2S(Se)_3$ приводить до зменшення значення внутрішнього тертя при температурі злому T_0 . При цій же температурі спостерігається злом на залежностях $\lg G' = f(T)$, який вказує на процес механічного склування (розм'ягшення). На основі отриманих результатів зроблено висновок про те, що температура T_0 характеризує перехід скла у високоеластичний стан, який обумовлений виникненням оборотних високоеластичних деформацій. Низькотемпературна ділянка злому залежностей $\ln Q^{-1} = f(1/T)$ характеризує перехідну область між пружно-твердим та високоеластичним станами і зв'язана з поступовою делюкалізацією рухливості структури. Високотемпературна ділянка характеризує кооперативний рух структурних комплексів.

Експериментальні низькотемпературні та високотемпературні максимуми внутрішнього тертя виявилися ширше теоретичних, розрахованих

для одиничного релаксатора, тому, як в області β - так і α -процесів у склах систем $As-S(Se)$ релаксація носить не дебаївський характер.

Для уточнення характеру релаксації в області T_g для стекол $As_xS(Se)_{100-x}$ побудовані діаграми $G''=f(G')$, де G'' і G' -уявна та реальна складові комплексного модуля зсуву G^* .

Параметр розподілу часів релаксації при кругових залежностях $G''=f(G')$ визначався по формулі $\lambda=2G''_{max}/(G'_0-G'_\infty)$, де значення модуля зсуву G'_0 і G'_∞ визначали в діаграм Коула-Коула. В тому випадку, якщо залежність $G''=f(G')$ мала форму лемніскати, параметр γ визначався по низькотемпературній ділянці із співвідношення $\phi=\gamma\pi/2$, де ϕ -кут нехили лемніскати до осі G' .

Для склоподібного селену діаграми $G''=f(G')$ представляють собою суперпозицію двох дуг кіл з параметрами $\lambda_1=0,83\dots 0,88$, $\lambda_2=0,30\dots 0,35$ які змінюються в залежності від температури початку охолодження розплаву селену.

Для інших стекол $As_xS(Se)_{100-x}$ залежності $G''=f(G')$ мають форму лемніскати. Для низькотемпературної області α -процесу максимальний параметр розподілу мають скла стехіометричних сполук As_2S_3 ($\gamma\approx 0,47$) і As_2Se_3 ($\gamma\approx 0,44$).

В області β -процесу залежності $G''=f(G')$ добре апроксимуються дугою кола. Параметри розподілу λ для стекол системи $As-S$ складають $\approx 0,18$, а для $As-Se$ $\approx 0,14$.

У високотемпературній області α -процесу визначення параметрів розподілу, а також описання розширення та форми максимумів внутрішнього тертя для стекол систем $As-S(Se)$ в рамках лінійної теорії в'язкопружності проводилося шляхом вибору адекватних функцій пам'яті в інтегральних рівняннях Больцмана. Використовувалися ядро Работнова, при цьому вираз для внутрішнього тертя мав вид:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta M \cdot \sin \phi}{M_U (\omega \tau_U)^{\gamma} + M_R (\omega \tau_R)^{-\gamma} + (M_R + M_U) \cos \phi} \quad (1)$$

$\phi=\gamma\pi/2$, γ -параметр дробності функції Работнова;

ядро Ржаніцина, при цьому:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta M \cdot \Gamma(\gamma) \cdot \sin \psi}{M_R (1 + \omega^2 \tau_G^2)^{\gamma/2} + \Delta M \cdot \Gamma(\gamma) \cdot \cos \psi}, \quad (2)$$

$\psi = \gamma \cdot \arctg(\omega \tau_G)$, γ -фактор дробності функції Ржаніцина;

функція релаксації Кольрауша $\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^b]$, $0 < b < 1$, при цьому:

$$Q^{-1} = \frac{\text{Im } M^*(i\omega)}{\text{Re } M^*(i\omega)}, \quad (3)$$

де $M^*(i\omega) = M_U + M \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(\omega \tau)^{bn}} \cdot \frac{\Gamma(nb+1)}{\Gamma(n+1)} \cdot [\cos(nb\pi/2) - i \cdot \sin(nb\pi/2)]$.

де Γ -гамма-функція, M_U і M_R -нерелаксований та зрелаксований пружні модулі (асуви).

Експериментальні результати $Q^{-1}(T)$ нормувалися і порівнювалися з теоретичними в залежності від $\ln \omega \tau$:

$$\ln \omega \tau = \frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)$$

де U - енергія активації релаксаційного процесу, T_m - температура максимуму внутрішнього тертя.

Встановлено, що низькотемпературний максимум внутрішнього тертя характеризується наявністю широкого спектра часів релаксації і може бути описаний функцією релаксації (3), при цьому параметр b зростає від 0,18, для стекол з великим вмістом халькогену, до 0,25, для стекол з великим вмістом миш'яку. Описання внутрішнього тертя в області β -процесу для всіх досліджених стекол систем As-S(Se) за допомогою функцій 1 і 2 дає незадовільні результати.

В склах $As_xS_{1-x}(Se)_{1-x}$ α -процес механічної релаксації характеризується більш високими значеннями параметру розподілу часів релаксації порівняно з β -процесом.

Високотемпературний максимум Q^{-1} в селені (крім низькотемпературної області α -процесу) можна задовільно описати як при допомозі функції релаксації (3), так і ядра Работнова з високими значеннями параметрів b і γ . Підвищення температури початку охолодження розплаву селену приводить до розширення максимумів Q^{-1}/Q_{\max}^{-1} і зменшен-

ня параметрів дробності.

В склах As-Se з малим вмістом миш'яку максимуми Q^{-1}/Q_{\max}^{-1} характеризуються чітко вираженою асиметрією і "хвостом" в області високих температур. Даний пік внутрішнього тертя неможна описати за допомогою функцій 1, 2, 3 з постійними значеннями параметрів γ і b .

При рівних параметрах γ_+ і γ_- для високих і низьких температур задовільний результат можна отримати при використанні функції (1).

В склах As-Se з великою концентрацією миш'яку високотемпературні максимуми внутрішнього тертя майже симетричні і можуть бути описані як функцією (1) ($\gamma_- = \gamma_+ = 0,73$), так і функцією (3) ($b_- = 0,60, b_+ = 0,70$).

В склах системи As-S параметр дробності нижчий, порівняно з склоподібними сплавами As-Se. При описі високотемпературного максимуму Q^{-1} для скла $As_{40}S_{60}$ задовільний результат можна отримати при використанні функцій (1) і (3). При підвищенні концентрації сірки параметр дробності зменшується, при цьому високотемпературний максимум внутрішнього тертя добре описується ядром Работнова з параметром $\gamma = 0,4$ (для $As_{12}S_{88}$).

Основні результати дисертаційної роботи, які представляють науковий та практичний інтерес, сформульовані у вигляді наступних висновків:

1. Розроблена методика комплексних досліджень механічних властивостей, зокрема квазістатичного модуля всузу та внутрішнього тертя, в халькогенідних склах з допомогою крутильного маятника оберненого типу.

2. Одержано спектри внутрішнього тертя та абсолютні значення механічних параметрів для об'ємних зразків халькогенідних стекол $As_xS(Se)_{100-x}$ в широких інтервалах температур (77 К; $T_g + 50$ К) і частот ($10^{-3} \dots 10^1$ Гц).

3. Низькотемпературний процес механічної релаксації в області тем-

ператур 200–250 К і частот 10^{-3} – 10^1 Гц являється β -переходом і зв'язаний із сегментальною рухливістю структури в областях її локального розупорядкування. При цьому енергія активації U_{β} і лінійні розміри релаксаторів становлять відповідно 50–100 кДж/моль і 1 – 3 \AA . Підвищення температури початку охолодження розплаву приводить до зростання інтенсивності β -процесу внаслідок збільшення кількості атомів халькогену з обірваними зв'язками.

4. Високотемпературний процес механічної релаксації в області температур $T > T_{\beta}$ і частот 10^{-3} – 10^{-1} Гц являється основним α -переходом для стекол систем $\text{As-S}(\text{Se})$, носить кооперативний характер з параметром кооперативності 6 ± 2 і зв'язаний з повним розморозуванням сегментальності рухливості структури, яка в області β -переходу носила тільки локальний характер. Енергії активації U_{α} становлять 360–440 кДж/моль для стекол $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ і 350–480 кДж/моль для склоподібних сплавів $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$.

5. Процес розм'ягшення стекол $\text{As}_x\text{S}(\text{Se})_{100-x}$ носить складний характер і характеризується наявністю двох етапів.

6. В температурній області β - і α -процесів релаксація в склах систем $\text{As-S}(\text{Se})$ носить не дебаївський характер і характеризується розподілом часу релаксації з параметром b (γ), який залежить від хімічного складу, технологічного фактору.

7. В рамках лінійної теорії в'язкопружності механічні властивості стекол $\text{As}_x\text{S}(\text{Se})_{100-x}$ в області β -процесу описуються за допомогою функції релаксації Кольрауша з параметром b , який змінюється в залежності від хімічного складу від 0,18 до 0,25. Внутрішнє тертя в області α -процесу для Se і $\text{As}_x\text{S}(\text{Se})_{100-x}$ з високим вмістом мис'яку описується за допомогою функції Кольрауша або Работнова з високими значеннями параметрів b і γ . При збільшенні концентрації сірки високотемпературний максимум внутрішнього тертя задовільно описується функцією Работнова.

8. Встановлено, що високоеластичні властивості халькогенідних стекол $As_xS(Se)_{100-x}$ при малих рівнях деформації і $T > T_g$ визначаються наявністю в них зон структурної кореляції.

9. Побудована діаграма механічних станів для стекол систем $As-S(Se)$, яка дозволяє пояснити поведінку механічних властивостей даних матеріалів в широких інтервалах температур, частот, механічних напруг.

10. При роєм'ягшенні, ліквідації і кристалізації стекол $As_xS(Se)_{100-x}$ на температурних спектрах Q^{-1} і G' спостерігається відповідні максимуми та вломи, що дає можливість використати метод внутрішнього тертя, реалізований при допомозі оберненого крутильного маятника, для вивчення даних явищ в халькогенідних стеклах.

Основні параметри досліджуваних β - та α -процесів механічної релаксації стекол $As_xS(Se)_{100-x}$ приведені в таблицях 1 і 2.

По матеріалах дисертації опубліковані наступні роботи:

1. Юркин И.М., Биланич В.С., Феделеш В.И. Инфранизкочастотные механические свойства активных элементов акустооптических устройств на основе халькогенидных стекол системы сера-мышьяк. // Тез. докл. науч.-практ. конф. "Научные разработки и достижения молодых учёных-народному хозяйству", 24-26 октября, 1988 г., г. Ужгород, с. 54.
2. Биланич В.С. Установка для исследования низко- и инфранизкочастотных механических свойств твёрдых тел. // Матер. конф. мол. учёных. I-3 июня, 1989 г., Ужгород. ун-т, Ужгород, 1989, с. II.
3. Биланич В.С., Рубиш В.М. О некоторых структурных особенностях стекол системы $As-S$. // Тез. докл. 5 науч. конф. мол. учёных физ. фак. Ужгор. ун-та. Ужгород, 4-6 июня, 1990 г., - с. II8.
4. Биланич В.С., Горват А.А., Юркин И.М. и др. Внутреннее трение стеклообразных As_2S_3 и As_2Se_3 вблизи температуры стеклования. // УОЖ, 1990 г., т. 35, N 12, с. 1841-1844.
5. Турыница И.Д., Биланич В.С., Юркин И.М. и др. Структурная релаксация в стеклах As_2S_3 и As_2Se_3 в области температуры размягчения.

- //в кн. "Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твёрдых телах." Тез. докл. всес. науч.-техн. семинара Львов-Дрогобыч, 11-15 сентября 1990 г., Львов-1990, с.27.
6. Юркин И.М., Санников В.Г., Биланич В.С., и др. Внутреннее трение стёкол системы сера-мышьяк вблизи температуры размягчения. //в кн. "Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твёрдых телах." Тез. докл. всес. науч.-техн. семинара Львов-Дрогобыч, 11-15 сентября 1990 г., Львов-1990, с.27.
7. Биланич В.С., Горват А.А., Юркин И.М. и др. Исследование внутреннего трения в стёклах As_2S_3 и As_2Se_3 . //Матер.5 конф. мол. учёных физ. фак. Ужгор. ун-та, Ужгород, 4-6 июня. 1990 г. Ужгород 1990 г. - с.58-63: Деп. в УкрНИИТИ 23.10.90 N 1744-Ук90.
8. Биланич В.С., Горват А.А., Рубиш В.М. и др. Релаксационные процессы в стёклах системы мышьяк-сера. //Матер.5 конф. мол. учёных физ. фак. Ужгор. ун-та, Ужгород, 4-6 июня. 1990 г. Ужгород 1990 г. - с.58-63: Деп. в УкрНИИТИ 23.10.90 N 1744-Ук90.
9. Биланич В.С., Горват А.А., Туряница И.Д. и др. Исследование процессов размягчения, ликвации и кристаллизации халькогенидных стёкол методом внутреннего трения. //8 Всес. ообщ. по физ.-хим. анализу, 17-19 сентября, г. Саратов, 1991 г., с.163.
10. Биланич В.С., Горват А.А., Туряница И.Д. и др. Процессы механической релаксации в стеклообразном селене. //УФЖ, 1992 г., т.37, N 1, с.124-128.
11. Биланич В.С., Горват А.А., Туряница И.Д. и др. Инфранизочастотное внутреннее трение в халькогенидных стёклах. //В сб. "Материалы оптоэлектроники", Киев, 1992 (3) г., с.87-93.
12. Биланич В.С. Высокотемпературная механическая релаксация в стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка в области размягчения. //Сборник докладов I Украинской конференции молодых учёных и специалистов "Физика и химия сложных полупроводниковых материалов",

Ужгород, 6-12 декабря 1992 г., с.31-46.

13. Биланич В.С. Описание максимумов внутреннего трения халькогенидных стёкол систем As-S(Se) в рамках теории линейной вязкоупругости. // Сборник докладов I Украинской конференции молодых учёных и специалистов "Физика и химия сложных полупроводниковых материалов", Ужгород, 6-12 декабря 1992 г., с.31-46.

Таблиця I. Деякі параметри β -процесу механічної релаксації
стекол $As_xS(Se)_{100-x}$.

склад	T_{β}, K	$Q_{\beta}^{-1} \cdot 10^{-3}$	$E_{\beta} \frac{KJ}{MOJL}$	$\lg \tau_0$	$\Delta G/G$	$G'_{77}, \Gamma Па$	λ_{β}	$\bar{d}, \text{Å}^{\circ}$	$\Delta T, K$
$As_{25}S_{75}$	225	22	50	-15,4	0,11	2,75	0,16	3,3	104
$As_{20}S_{80}$	212	30	55	-15,1	0,18	2,70	0,16	3,3	98
$As_{12}S_{88}$	209	20	100	-20,1	0,08	2,78	0,18	1,35	76
Se(570)	218	10	50	-15,6	0,09	3,29	0,18	1,44	80
Se(770)	218	20	50	-15,8	0,11	3,26	0,18	1,45	87
Se(920)	220	35	50	-15,8	0,10	3,20	0,18	1,45	90
As_2Se_{98}	222	30	60	-15,5	0,10	3,01	0,18	2,1	95
$As_{10}Se_{90}$	228	35	70	-15,2	0,09	3,45	0,14	2,7	110

T_{β} -температура максимуму $Q^{-1}(T)$ при β -процесі на частоті 0,01 Гц,

$Q_{\beta}^{-1}(T)$ -висота максимуму внутрішнього тертя при β -процесі,

E_{β} -енергія активації β -процесу,

τ_0 -характерний час релаксації в рівнянні $\tau = \tau_0 \cdot \exp(E/kT)$,

$\Delta G'/G'$ -відносний дефект модуля зсуву,

G'_{77} -значення модуля зсуву при 77 К,

λ_{β} -параметр розподілу релаксаторів,

\bar{d} -розмір релаксатора,

ΔT -півширина максимуму внутрішнього тертя.

Таблиця 2. Деякі параметри α -процесу механічної релаксації в
оклах бінарних систем As-S(Se).

склад	$T_{\alpha}(tg\delta),$ К	$tg\delta_m$	U_{α} КДЖ МОЛЬ	ΔT_K	$T_{\alpha}(G''),$ К	$G''_m,$ ГПа	E_{α} КДЖ МОЛЬ	ΔT_K	$G_0, ГПа$	$G_{\infty}, ГПа$	$d, \text{Å}$
As ₂ S ₃	478	2,240	366	20	468	1,57	352	23	4,45	0,03	7,6
As ₂₅ S ₇₅	410	1,600	381	18	398	0,38	302	18	1,98	0,029	7,2
As ₂₀ S ₈₀	376	0,790	436	23	364	0,16	427	18	1,65	0,023	7,6
As ₁₂ S ₈₈	338	0,680	365	22	326	0,15	679	22	1,92	0,012	9,4
Se(570)	311	1,840	352	9	308	0,55	363	6	2,34	0,018	7,8
Se(770)	310	1,580	365	8	308	0,53	370	6	2,18	0,023	7,0
Se(920)	310	1,410	385	8	307	0,52	388	6	2,17	0,023	7,0
As ₂ S ₉₈	318	1,850	478	6	314	0,52	427	6	2,22	0,02	7,7
As ₁₀ Se ₉₀	347	1,476	461	11	342	0,65	574	7	2,70	0,03	6,8
As ₄₀ Se ₆₀	474	3,990	356	20	462	2,17	331	24	4,91	0,04	6,8
As ₄₅ Se ₅₅	470	3,430	350	19	460	1,54	344	27	3,34	0,053	6,3

$T_{\alpha}(tg\delta)$ і $T_{\alpha}(G'')$ – температури максимумів $tg\delta$ і G'' при α -процесі,
 $tg\delta_m$ і G''_m – максимальні значення $tg\delta=Q^{-1}$ і G'' при α -процесі,
 U_{α} і E_{α} – енергія активації α -процесу, визначена по зміщенню $T_{\alpha}(tg\delta)$,
і $T_{\alpha}(G'')$.

ΔT – півширина максимуму $Q^{-1}(T), G''(T)$,

G_0 і G_{∞} – нерелаксоване і зрелаксоване при α процесі значення G' .

d – лінійні розміри релаксаторів.

469676

AB 26.454
AB 26.454