

УДК 666.1.001.5
EDN: UUESEY

PACS: 61.43.Fs, 60.60.+a, 60.70.ph

Определение основных характеристик процесса структурной релаксации в системе As-Ge-Se методом термического анализа

А. А. Кирьянов, В. А. Клинков, Т. В. Ларионова, О. В. Толочко,
А. В. Семенча, Н. А. Семенченко

Методом дифференциального термического анализа исследована структурная релаксация в стеклах $As_{30}Se_{70}$, $As_{40}Se_{60}$, $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$, $Ge_{20}Se_{80}$, охлажденных из расплава с разной скоростью; определены температуры стеклования стекол, определена зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения. По экспериментально полученным зависимостям температуры стеклования от скорости охлаждения рассчитана энергия активации релаксации. Результаты сопоставлены со средним координационным числом и изменением удельного объема. Для стекла $As_{40}Se_{60}$ показана корреляция между температурой стеклования, удельным объемом и коэффициентом преломления, что позволяет давать количественные оценки температурно-временным изменениям физических структурно-чувствительных свойств стекол в процессе обработки и эксплуатации по анализу релаксационных кривых теплоемкости.

Ключевые слова: халькогенидные стекла; структурная релаксация; температура стеклования.

DOI: 10.51368/2307-4469-2024-12-6-531-541

Введение

В середине 1950-х г. с момента открытия неорганических полупроводниковых стекол

на основе халькогенидов началось активное исследование их структурных особенностей и свойств [1]. Халькогенидные, как правило, не содержащие кислорода, стекла на основе таких элементов, как S, Se и Te, широко используются – начиная от хранения информации, заканчивая иммерсионными средами для детектирования дефектов в драгоценных камнях. Они демонстрируют уникальные оптические свойства, включая широкую область спектральной прозрачности в инфракрасном (ИК) диапазоне (вплоть до 18 мкм), высокий показатель преломления ($> 2,4$), низкую дисперсию показателя преломления, возможность получения лазерной генерации в среднем ИК-диапазоне, благодаря малой энергии фононного спектра ($< 400 \text{ см}^{-1}$), наличие эффекта переключения памяти [2], оптическую нелинейность, сверхбыстрый широкополосный отклик и рекордно низкие оптические потери.

Особенностью халькогенидных стекол является относительно низкая температура стек-

Кирьянов Андрей Александрович¹, инженер, аспирант.
Клишков Виктор Артемович¹, доцент, к.ф.-м.н.
Ларионова Татьяна Васильевна¹, доцент, к.т.н.
Толочко Олег Викторович¹, профессор, д.т.н.
Семенча Александр Вячеславович¹, к.х.н., доцент.

E-mail: asemencha@spbstu.ru

Семенченко Наталья Александровна², нач. лаб.

E-mail: nafara@mail.ru

¹ Санкт-Петербургский Политехнический Университет имени Петра Великого.
Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29.

² АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

Статья поступила в редакцию 20.11.2024

После доработки 6.12.2024

Принята к публикации 12.12.2024

Шифр научной специальности: 1.3.11

© Кирьянов А. А., Клишков В. А., Ларионова Т. В.,
Толочко О. В., Семенча А. В., Семенченко Н. А., 2024

лования. Поскольку в основе самого процесса стеклообразования лежит взаимосвязь между структурой и температурой, то изучение корреляции температуры стеклования со структурой имеет фундаментальное значение для понимания природы стекла. К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментального материала по стеклообразованию в различных халькогенидных системах.

Наиболее известной моделью структуры халькогенидного стекла является модель Филлипса-Торпа [3, 4], в которой структура описывается с помощью среднего координационного числа – Z . Понятие среднего координационного числа основано на идеализированном описании сетки стекла и является удобным параметром для практического изучения халькогенидных стекол. Согласно модели Филлипса-Торпа, большинство компонентов халькогенидных стекол формируют строго направленные ковалентные связи, следуя правилу $8-N$ октетов [5]. Правило предполагает, что число ближайших соседних атомов для S(Se), As и Si(Ge) составляет соответственно 2, 3 и 4. Если образец имеет состав $\text{Ge}(\text{Si})_x - \text{As}_y - \text{S}(\text{Se})_z$, то среднее координационное число Z определяется как

$$Z = 4x + 3y + 2z \quad (1)$$

Модель Филлипса-Торпа с успехом описывает некоторые макроскопические свойства и позволяет их прогнозировать на основе структурного моделирования [6–8]. Неоднократно показано, что температура стеклования халькогенидных стекол повышается при увеличении среднего координационного числа [6]. При переходе к сложным многокомпонентным системам наблюдаются значительные отклонения от модели Филлипса-Торпа,

поскольку увеличивается число вариаций во взаимосвязи между компонентами вследствие отсутствия дальнего порядка в расположении атомов.

Несмотря на удовлетворительное соответствие между прогнозируемыми и реальными свойствами стекол, в модели Филлипса-Торпа не учитывается фундаментальная особенность стеклообразного состояния стекла – термодинамическая неустойчивость аморфного состояния. Именно аморфная природа материала приводит к необходимости оценки стабильности во времени таких важных свойств как удельный объем, динамическая вязкость, показатель преломления и т. д.

Изменение физических свойств стекол во времени называется «физическим старением», и является следствием структурной релаксации стеклообразного состояния [9–13]. Эти изменения необходимо учитывать при производстве и эксплуатации стеклообразных материалов, а также при проектировании устройств на их основе. Поэтому теоретические и экспериментальные исследования структурной релаксации в стеклах, включая халькогенидные, не теряют актуальность вплоть до настоящего времени [14, 15].

Термодинамические аспекты стеклования

На рисунке 1 схематически представлены энергетические соотношения для вещества в жидком, кристаллическом и стеклообразном состояниях. Равновесными или стабильными состояниями, т. е. состояниями с абсолютным минимумом свободной энергии, являются состояния жидкости выше температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) – A_0 и кристалла – ниже $T_{\text{пл}}$ – B_0 .

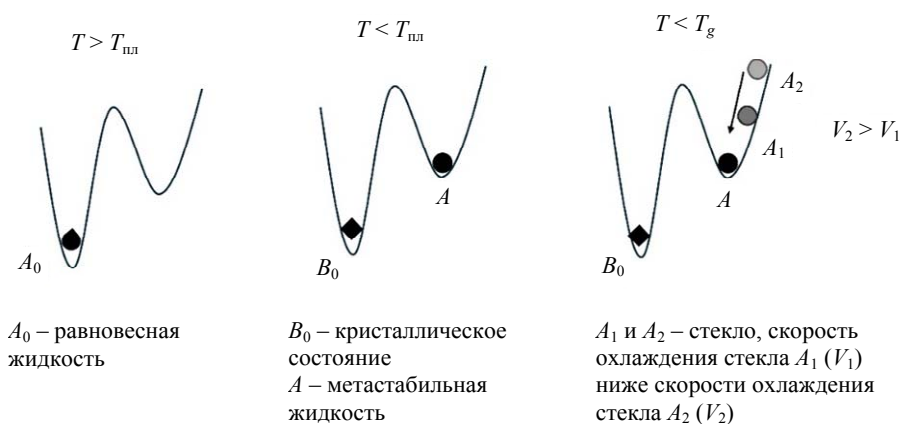


Рис. 1. Схема энергетических соотношений для стеклообразующего вещества при разных температурах

Ниже температуры плавления жидкость переходит в метастабильное состояние – A . Стеклообразное состояние (A_1 или A_2) является лабильным, и его энергетическая нестабильность в целом по отношению к состоянию метастабильной жидкости определяется скоростью охлаждения, при которой оно было получено (рисунок 1). Лабильное (нестабильное или абсолютно неустойчивое) состояние не может существовать без изменений, которые могут протекать с различными скоростями, однако начинаются сразу после того, как это состояние появилось. Поэтому структура и, соответственно, свойства стекла изменяются во времени в каждый момент своего существования [16].

В большей части публикаций при расчете релаксационных изменений свойств в стеклах, следуя [17], считается, что равновесным состоянием для стекла при структурной релаксации является состояние метастабильной жидкости (A – на рисунках 1 и 2). Зависимость структурного состояния стеклообразующей жидкости от температуры или времени можно характеризовать соответствующей зависимостью ее макроскопического свойства P , где P – объем (V), энтальпия (H), коэффициент преломления (n), вязкость (η) и др. На рисунке 2 показаны общие закономерности изменения свойств (на примере удельного объема или энтальпии) стеклообразующей жидкости при охлаждении с различными скоростями ниже температуры плавления. На рисунке 2 схематично изображена температурная зависимость энтальпии или свободного объема при охлаждении стеклообразующей жидкости (T_m – температура плавления, T_g – температура стеклования, которая представляет собой температуру, соответствующую превращению стеклообразующей жидкости в стекло при определенной скорости охлаждения; T_a – температура отжига стекол A_1 и A_2 , при которой стекло переходит в состояние A_3).

Процесс движения к термодинамическому равновесию в стеклообразном состоянии называется структурной релаксацией – $A_1 \rightarrow A_3 \rightarrow A$ (рис. 2). При этом происходят существенные изменения свойств стекол при T_a , как показано на рис. 2. Движущей силой процесса релаксации всегда является разница

свойств в текущем (A_1 или A_2) и равновесном (A) состояниях. Из рисунка 2 очевидно, что в состоянии A_2 стекло имеет более неравновесную структуру и, соответственно, более высокую движущую силу релаксации по сравнению с состояниями A_1 , поэтому и скорость изменения свойств на начальном этапе релаксационного процесса при T_a у стекол A_2 и A_1 будет различной.

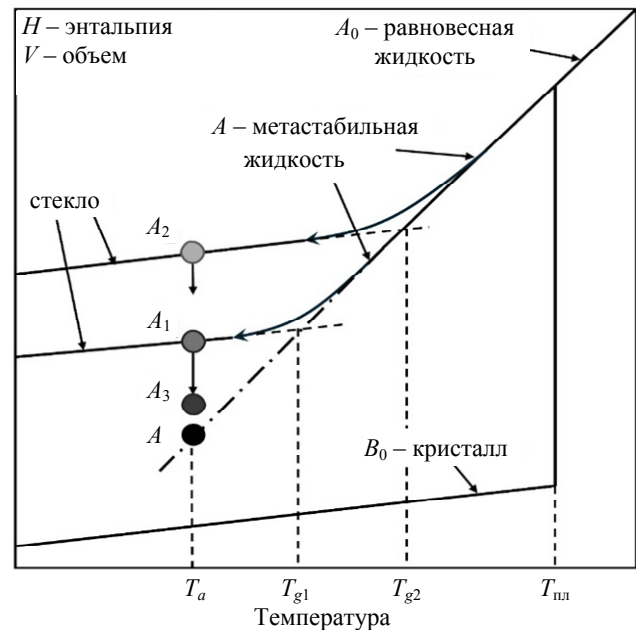


Рис. 2. Изменения энтальпии или свободного объема в зависимости от температуры при охлаждении стеклообразующей жидкости: T_m – температура плавления; T_g – температура стеклования; T_a – температура отжига; $A_1 \rightarrow A_3$ – изменение свойства при физическом старении стекла

Другим фактором, влияющим на скорость изменения свойств, является удаленность реальной температуры, при которой происходит релаксация от температуры стеклования, т. е. чем меньше отношение T_a/T_g , тем медленнее будут происходить релаксационные процессы, сопровождающиеся изменением свойств. Здесь нужно отметить, что при температурах существенно ниже интервала стеклования может изменяться как температурная зависимость движущей силы процесса релаксации в связи с парадоксом Каузмана, так и уменьшаться кажущаяся энергия активации релаксационных процессов при переходе к вторичной или β -релаксации, однако эти процессы затрагиваться в данной работе не будут.

Температура и интервал стеклования

Современная учебная и научная литература предлагает общее определение температуры стеклования T_g , как температуры, соответствующей пересечению при экстраполяции зависимостей свойств метастабильной жидкости и стеклообразного состояния. Температурный интервал, соответствующий переходу из состояния метастабильной жидкости в стеклообразное состояние, называется интервалом стеклования.

Из рисунка 2 видно, что чем медленнее идет охлаждение вещества, тем при более низких температурах начнет «замораживаться» его структура, т. е. температура стеклования T_g будет уменьшаться при уменьшении скорости охлаждения. Таким образом, структурное состояние стекла может однозначно характеризоваться его температурой стеклования, которая для данного стекла зависит только от скорости охлаждения q (К/с) и, в общем случае, не зависит от скорости нагрева.

Это дает возможность определения энергии активации процессов, контролирующих структурную релаксацию по изменению температуры стеклования в зависимости от скорости охлаждения стекла как показано в работе [18]. Зависимость температуры стеклования T_g от скорости охлаждения с высокой степенью приближения определяется соотношением

$$d \ln q = -\frac{\Delta h^*}{R} d\left(\frac{1}{T_g}\right), \quad (2)$$

где Δh^* – энтальпия активации для времен релаксации, характеризующих структурную энтальпию или объемную релаксацию. Нужно отметить, что в этой же работе показано, что Δh^* в пределах экспериментальной погрешности равна энтальпии активации для сдвиговой вязкости.

Согласно стандартному методу испытаний ASTM E1356-08 [19] температура стеклования определяется методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) или дифференциального термического анализа (ДТА) при нагревании стеклообразных образцов с заданной скоростью. Условной температурой стеклования предлагается считать среднюю точку на кривой теплового потока,

соответствующую 1/2 разницы теплового потока между экстраполированным началом и концом интервала стеклования. Здесь очевидно, что, проводя измерения при различных скоростях нагрева для одного и того же стекла, получим разные температуры стеклования. Поэтому для однозначного определения температуры стеклования при нагреве, необходимо интегрирование кривых производных свойств. Тогда, используя зависимости энтальпии или объема, можно точно определить температуру стеклования (T_g) как абсциссу точки пересечения температурных зависимостей свойств стекла и жидкости при их экстраполяции в интервал стеклования.

Материалы и методика эксперимента

Материалы

Для синтеза стекол использовались элементарный мышьяк, германий, селен категории 5N. Навеска стекол проводилась в соответствии с молярным составом на аналитических лабораторных весах Vibra НТ224 с точностью до 3-го знака. Полученная шихта помещалась в кварцевую трубу, запаянную с одной стороны и предварительно очищенную плавиковой кислотой и промытую бидистиллированной водой. После загрузки шихты в ампулы проводилась откачка объема вакуумным насосом до давления ($<10^{-2}$ Па). Полученная ампула затем запаивалась газовой горелкой. Синтез стекол проводился в специальных качающихся печах, обеспечивающих гомогенизацию расплава, при температуре 720 – 850 °С, в зависимости от состава.

Химический состав образцов после синтеза контролировали методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии.

Термический анализ материалов

Термический анализ проводился на приборе Термоскан-2 при нагревании со скоростью 10 °С/мин. Контроль температур проводился по температурам плавления чистых металлов In ($T_{пл} = 156,6$ °С), Pb (327,5 °С), Sn (231,9 °С). Масса образцов 100 ± 1 мг, эталонное вещество – окись алюминия массой 50 мг. Съемка проводилась в температурном интер-

вале от 100 °С до температур приблизительно на 50 °С выше интервала стеклования. Усреднение данных проводилось по пяти экспериментальным кривым. Абсолютное значение теплоемкости не определялось, результаты нормировались в виде производной структурной (фиктивной) температуры по температуре dT_f/dT – теплоемкость ниже и выше интервала стеклования экстраполировались прямыми линиями и приравнивалась к 0 ($T_f = T_g = \text{const}$) и к единице ($T_f = T$) соответственно (рис. 3). Далее проводилось интегрирование полученной зависимости по температуре, температура стеклования определялась в точке пересечения равновесной зависимости $T_f = T$ с осью абсцисс. Температура стеклования определялась после охлаждения с различными скоростями. Скорость охлаждения во всех случаях контролировалась термопарой, средняя скорость охлаждения рассчитывалась в температурном интервале приблизительно на 50 °С выше и ниже интервала стеклования. Энтальпия активации релаксационного процесса определялась по выражению (2).

Определение плотности стекол

Плотность образцов при комнатной температуре определялась методом гидростатического взвешивания, в качестве эталонной жидкости использовалась дистиллированная вода. Плотность определяли на компактных образцах массой не менее 1 г. Расчет плотности проводили по формуле

$$d_o = \frac{W_o}{W_o - W_{\text{ж}}} * d_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

где W_o – масса образца, г; $W_{\text{ж}}$ – масса образца, погруженного в жидкость, г; $d_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность дистиллированной воды.

Результаты эксперимента

Анализ химического состава образцов после синтеза

Все образцы после синтеза были рентгеноаморфны, т. е. рентгенофазовый анализ показал полное отсутствие рефлексов от кри-

сталлических фаз во всех образцах. Результаты энергодисперсионного анализа образцов после синтеза представлены в таблице.

Таблица

Результаты химического анализа образцов

Стекло	Содержание элемента, ат. %			
	Ge	As	Se	O
As ₄₀ Se ₆₀	–	38,4	61,6	–
Ge ₁₀ As ₄₀ Se ₅₀	8,9	36,4	52,0	2,7
Ge ₂₀ Se ₈₀	19,7	–	79,3	1,0

Анализ показал соответствие химического состава образцов номинальному, однако во всех образцах наблюдается несколько заниженное количество As, а в образцах с германием в ограниченных количествах присутствует примесь кислорода, что может быть связано с повышенными температурами синтеза, по сравнению со стеклом без германия.

Определение основных характеристик релаксационного процесса

Для определения температур стеклования были использованы релаксационные кривые, полученные при нагреве образцов стекла со скоростью 10 °С/мин. Образцы стекол были предварительно охлаждены из расплава с различными скоростями. На исходных кривых во всех случаях видны относительно прямолинейные участки, соответствующие температурной зависимости теплоемкости до и после интервала стеклования (рис. 3, кривая 1). В результате исходные кривые перестраивались в виде производной структурной температуры по температуре ($\frac{dT_f}{dT}$) (рис. 3, кривая 2)

и после интегрирования получалась зависимость $T_f = f(T)$ [17], константа интегрирования выбиралась из условия равенства структурной температуры в стеклообразном состоянии температуре стеклования $T_f = T_g = \text{const}$. Выше интервала стеклования сохранялось условие $T_f = T$. На рисунке 3 (кривая 3) приведены зависимости структурной температуры стекла от температуры при охлаждении с различными скоростями.

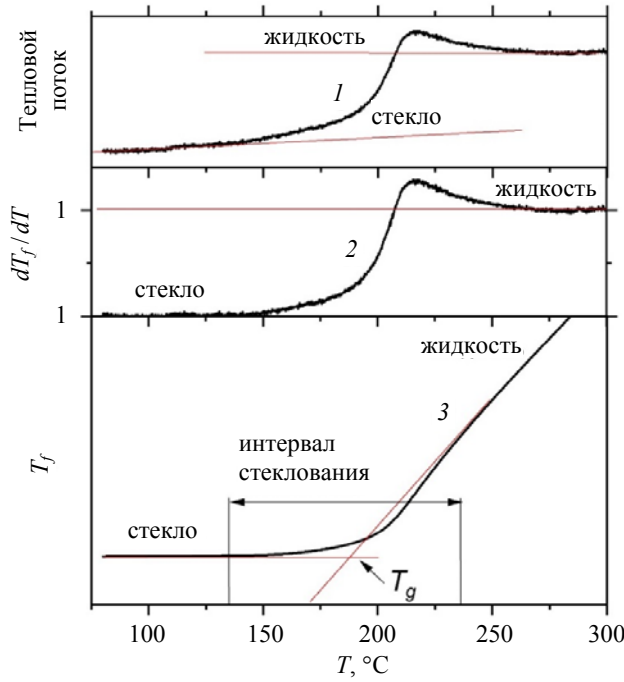


Рис. 3. Соотношение температурных зависимостей теплового потока, полученных методом ДТА, и структурной температуры T_f : кривая 1 – экспериментально определенная ДТА кривая; кривая 2 – температурная зависимость dT_f/dT , полученная в результате пересчета экспериментальной ДТА кривой; кривая 3 – температурная зависимость структурной температуры, полученная в результате интегрирования зависимости dT_f/dT

Экспериментальные кривые для изученных стекол представлены на рисунке 4а, 4б в виде зависимости dT_f/dT . При увеличении скорости охлаждения кривые во всех случаях сдвигаются в высокотемпературную область, например, при увеличении скорости охлаждения

температура стеклования $As_{40}Se_{60}$ изменяется в пределах от 186 до 230 °С, а температура стеклования $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ от 235 до 268 °С. Результаты определения температур стеклования по интегральным кривым в зависимости от скорости охлаждения приведены на рисунке 4в, 4г.

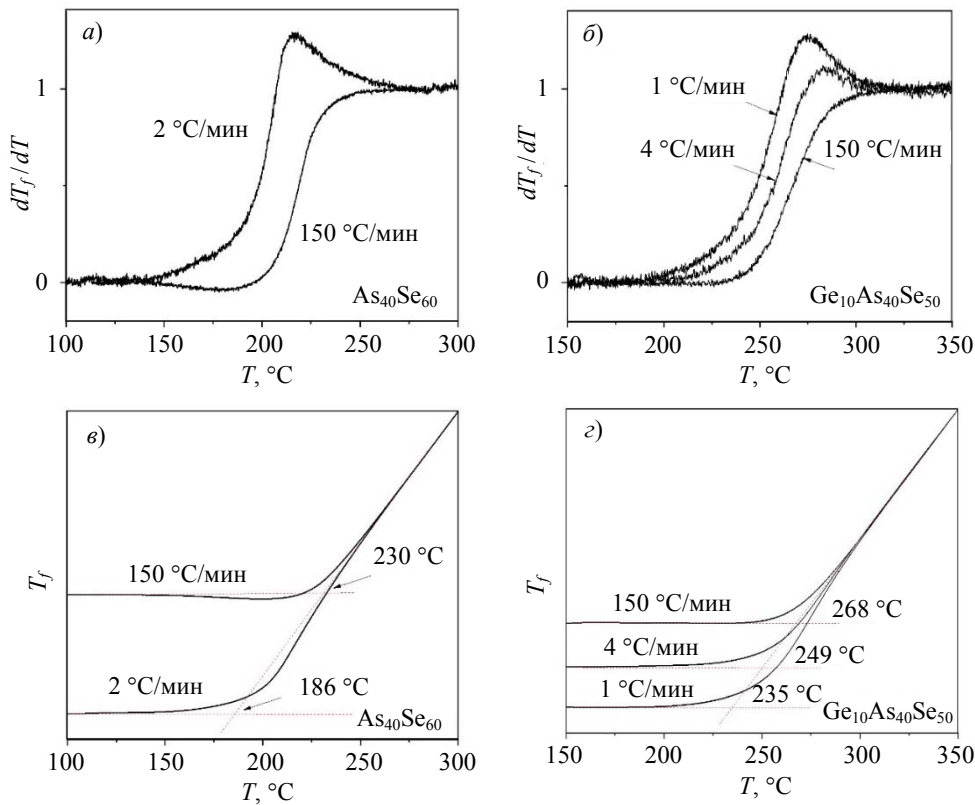


Рис. 4. Экспериментальные кривые для стекол $As_{40}Se_{60}$ и $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$: а, б – относительного теплового потока; в, г – структурной температуры

Рассмотрим основные особенности релаксационных кривых изученных стекол, полученных при различных скоростях охлаждения, представленных на рисунке 4:

- для всех стекол, полученных при высоких скоростях охлаждения основному релаксационному максимуму стеклования, предшествует слабо выраженный экзотермический минимум;
- при уменьшении скорости охлаждения наблюдается эндотермический максимум

стеклования, увеличивающийся при уменьшении скорости охлаждения, кривая стеклования смещается в низкотемпературную область;

- интервал стеклования для всех стекол составляет примерно 100–150 °С.

Энергия активации релаксации определялась по формуле (2). На рисунке 5 представлены графики зависимости логарифма скорости охлаждения от обратной температуры стеклования для серии исследуемых стекол.

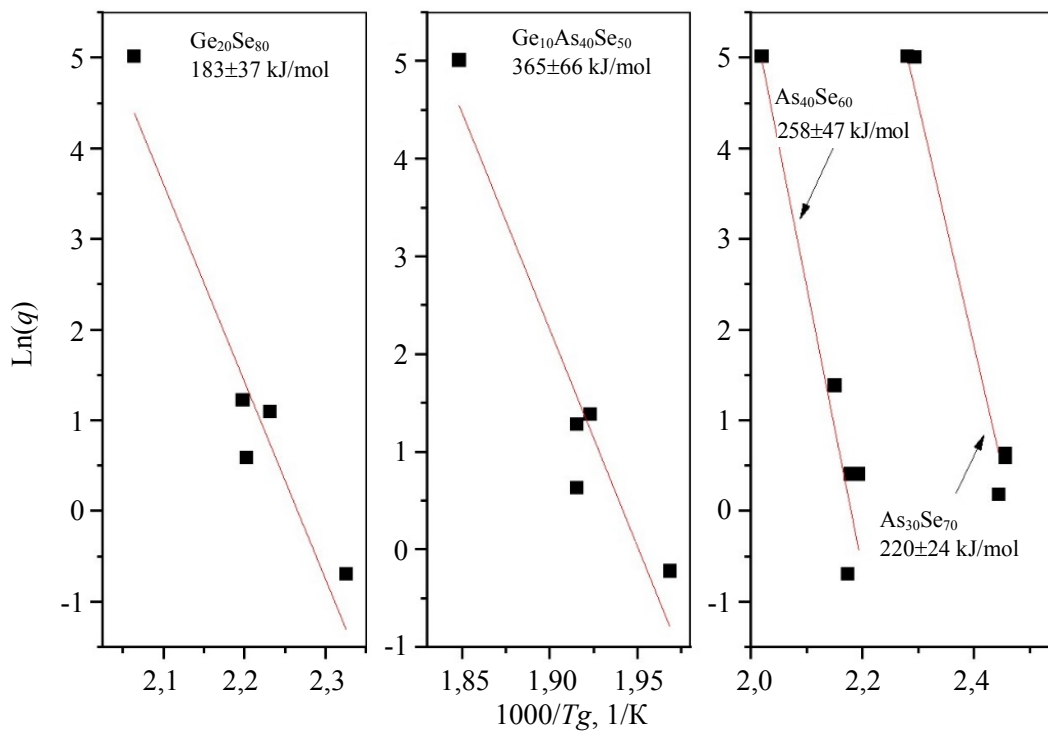


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости охлаждения от обратной температуры стеклования (цифры у кривых – значения энергии активации релаксации)

Энергия активации релаксации, определенная по экспериментально полученным зависимостям температуры стеклования T_g от скорости охлаждения стекол, имеет следующие значения для стекол $\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$, соответственно: 220 ± 24 кДж/моль (2,28 эВ); 190 ± 58 кДж/моль (1,97 эВ); 258 ± 47 кДж/моль (2,6 эВ); 365 ± 68 кДж/моль (3,78 эВ). Нижняя граница интервала стеклования для стекол $\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$ – 119°С, $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ – 135°С, $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ – 140°С, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$ – 190°С.

Полученные значения энергии активации для стекол $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ и $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ коррелируют с литературными данными. Например, для стекла $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ в литературе приводятся сле-

дующие данные 316 ± 9 кДж/моль (3,27 эВ) [20], $246,9$ кДж/моль (2,56 эВ) [14], 270 – 275 кДж/моль (2,80 эВ) [21], 187 ± 17 кДж/моль (1,94 эВ) [22]. Для близких по составу стекол в литературе получены следующие значения – для $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$: $273,6$ кДж/моль (2,83 эВ) [23], для $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$ 215 ± 35 кДж/моль (2,23 эВ) [24]. Значение 365 кДж/моль (3,78 эВ), полученное для стекла $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$, выглядит несколько завышенным для стекол этого класса, что можно объяснить как несколько повышенным содержанием кислорода, так и используемыми методами измерения энергии активации.

Отметим, что в большинстве работ энергия активации определяется при нагреве стекол по изменению температуры стеклования в

зависимости от скорости нагрева, что условно связано с энергией активации релаксационных процессов. При этом в рассмотренных работах нет единой методики определения температуры стеклования, например, в работах [6, 24] T_g определяется по температурному положению релаксационного максимума теплоемкости, в работе [14] – по средней части релаксационной кривой теплоемкости и т. д. Таким образом, в этих методах используется участок кривой температурной зависимости свойства (энтальпии или объема), лежащий правее равновесной кривой (правее зависимости $T = T_f$, например, на рис. 4в, 4г), а в этом случае релаксационные процессы существенно ускоряются не только из-за роста температуры, но и из-за увеличения степени неравновесности. При этом релаксационный процесс направлен в сторону образования более высокотемпературной структуры, подвижность которой в ходе релаксационного процесса увеличивается, что, в целом, объясняет заниженные значения энергии активации релаксации структуры при ее определении при нагревании.

Изменение удельного объема и показателя преломления стекол

Плотность образцов была определена после охлаждения с различными скоростями от температур выше верхней границы интервала стеклования. На рисунке 6 представлены экспериментальные зависимости удельного объема образцов стекол от их структурной температуры, полученной методом ДТА, т. е. от температуры стеклования T_g , определенной по результатам изменения энтальпии образцов.

Рисунок 6 показывает линейную зависимость изменения удельного объема стекла при вариации скорости охлаждения, что подтверждает предположения о том, что процессы структурной релаксации одинаково влияют на релаксационные изменения таких структурно-чувствительных свойств, как объем и энтальпия и проходят с одинаковой энергией активации. Также можно отметить, что показатели преломления и плотности веществ во многих случаях оказываются достаточно жестко связанными определенной функциональной зависимостью, например, согласно [25] изменение

показателя преломления Δn образца является функцией изменения объема и может быть рассчитано с помощью следующего выражения

$$\Delta n = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \left(\frac{V_0}{V_g} - 1 \right) \quad (4)$$

или

$$\frac{\Delta n}{n} = 1,41 \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (5)$$

где n – исходный показатель преломления (для $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ $n = 2,778$ на длине волны 10,0 мкм);

V_0 – начальный удельный объем образца стекла, $\text{см}^3/\text{г}$;

V_q – удельный объем после охлаждения со скоростью охлаждения q , $\text{см}^3/\text{г}$.

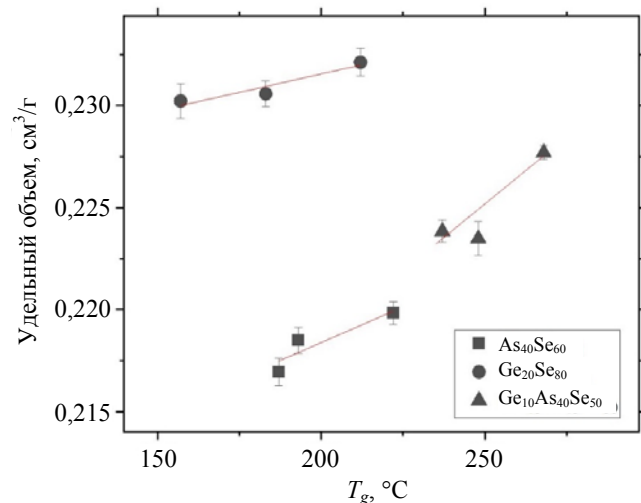


Рис. 6. Удельный объем стекол, полученных при различных скоростях охлаждения, в зависимости от температуры стеклования

Как было показано выше (рис. 6) удельный объем прямо пропорционален температуре стеклования: $V \sim T_g$. Таким образом, изменение коэффициента преломления в процессе термической обработки будет определяться термической предисторией стекла, т. е. n определен при комнатной температуре пропорционален температуре стеклования.

Как упоминалось выше, объем отожженного стекла после прохождения процесса повторного нагрева-охлаждения будет увеличиваться: $V_q > V_0$ в зависимости от скорости охлаждения, поэтому показатель преломления формованной оптики $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ уменьшится в

соответствии с уравнением (5). Проведенная оценка изменения показателя преломления стекла по изменению удельного объема при минимальной и максимальной скоростях охлаждения для стекла $As_{40}Se_{60}$ показала величину Δn порядка 0,03. На наш взгляд полученная величина является завышенной, что связано со значительным упрощением существующей функциональной связи удельного объема с показателем преломления стекла в особенности для халькогенидных стекол, демонстрирующих сильную зависимость величины удельного объема от скорости охлаждения. Кроме того, отметим, что на практике используются стеклообразные материалы после процедуры отжига, то есть приведенные в состоянии максимально приближенное к равновесному. Приведенное выражение (4) поз-

воляет достаточно грубо произвести сравнение динамики изменения показателя преломления в зависимости от режима получения стекла для серии халькогенидных стекол различного состава, а также провести сопоставление структурных свойств стекол.

Как ранее отмечалось, в соответствии с моделью Филлипса-Торпа, структура халькогенидных стекол, а, следовательно, релаксационные процессы в них протекающие зависят от величины среднего координационного числа. Рассмотрим полученные экспериментальные данные с позиции этой модели. На рисунке 7 представлены зависимости энергии активации и интервала стеклования в зависимости от среднего координационного числа (Z) для $As_{30}Se_{70}$, $As_{40}Se_{60}$, $Ge_{20}Se_{80}$ и $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$.

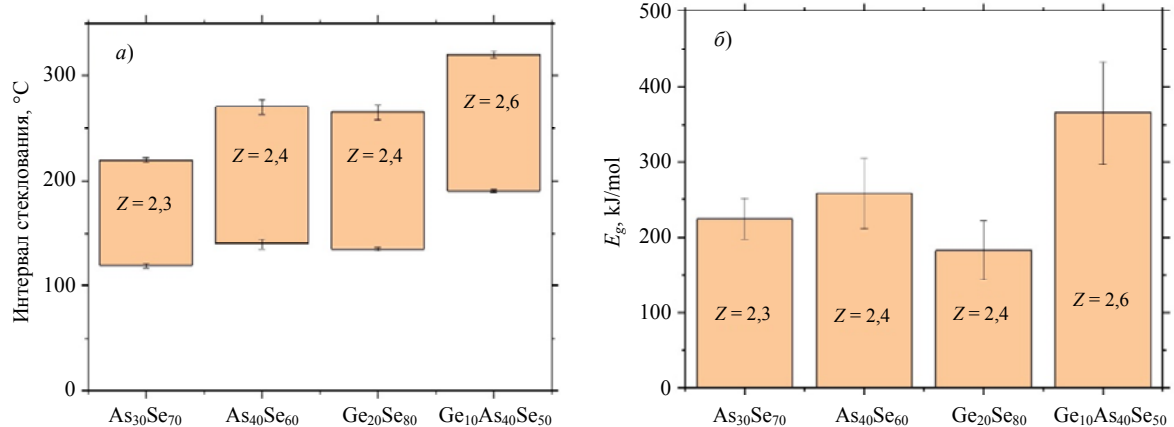


Рис. 7. Зависимость свойств стекол от среднего координационного числа: а) – интервал стеклования; б) – энергия активации релаксации

Рисунок 7а показывает, что при увеличении среднего координационного числа от 2,3 до 2,6, интервал стеклования смещается в область более высоких температур. Как было сказано ранее, чем меньше отношение T_d/T_g , тем медленнее происходят релаксационные процессы. Таким образом, подтверждается тенденция к увеличению температурной стабильности свойств при увеличении среднего координационного числа. Энергия активации также максимальна для стекла с $Z = 2,6$. Это косвенно может подтверждать возможность наномасштабного фазового разделения в системе Ge-As-Se, предложенного в [26] для объяснения аномалий сети ковалентных связей в стеклах с Z вблизи 2,6 в системах $(Ge_2S_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$, несмотря на утверждение авторов [6], об его отсутствии в этой системе.

Заключение

Понимание механизмов физического старения, связанного с релаксационными процессами, очень важны при прогнозировании долговечности устройств, использующих халькогенидные стекла. В работе методом дифференциального термического анализа была исследована структурная релаксация в стеклах $As_{30}Se_{70}$, $As_{40}Se_{60}$, $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$, $Ge_{20}Se_{80}$, определены температуры стеклования стекол, охлажденных из расплава с разной скоростью, определена зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения, результаты сопоставлены с изменением удельного объема и среднего координационного числа.

По экспериментально полученным зависимостям температуры стеклования T_g от скоро-

сти охлаждения стекол рассчитана энергия активации релаксации равная 220 ± 24 кДж/моль (2,28 эВ); 190 ± 58 кДж/моль (1,97 эВ); 258 ± 47 кДж/моль (2,6 эВ); 365 ± 68 кДж/моль (3,78 эВ) для стекол $As_{30}Se_{70}$, $Ge_{20}Se_{80}$, $As_{40}Se_{60}$, $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$, соответственно. Для исследованных стекол показана взаимосвязь параметров стеклования с удельным объемом, а для стекла $As_{40}Se_{60}$ и с коэффициентом преломления, измеренными при комнатной температуре. Таким образом, полученные значения энергии активации могут служить для оценки изменения свойств стекол при эксплуатационных температурах, лежащих ниже интервала стеклования. Нижняя граница интервала стеклования для стекол $As_{30}Se_{70}$ – 119 °C, $Ge_{20}Se_{80}$ – 135 °C, $As_{40}Se_{60}$ – 140 °C, $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ – 190 °C. Проведена оценка зависимости температурных границ интервала стеклования и энергии активации релаксационного процесса от среднего координационного числа, определенного по модели Филлипса-Торпа.

Показанная взаимосвязь между температурой стеклования и удельным объемом в изученных стеклах, демонстрирует возможность количественной оценки температурно-временной стабильности таких свойств, как плотность и показатель преломления по релаксационным кривым теплоемкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минаев В. С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы. – М.: Металлургия, 1991.
2. Богословский Н. А., Цэндин К. Д. / Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 5. С. 577.
3. Phillips J. C. / Journal of non-crystalline solids. 1979. Vol. 34. № 2. P. 153–181.
4. Thorpe M. F. / Journal of Non-Crystalline Solids. 1983. Vol. 57. № 3. P. 355–370.
5. Mott N. F., Davis E. A. Electronic processes in non-crystalline materials. – Oxford: OUP, 2012.

6. Wang R. P., Zha C. J., Rode A. V., Madden S. J., Luther-Davies B. / Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2007. Vol. 18. P. 419–422.
7. Tatsumisago M., Halfpap B. L., Green J. L., Lindsay S. M., Angell C. A. / Physical review letters. 1990. Vol. 64. № 13. P. 1549.
8. Gupta P. K., Mauro J. C. / The Journal of chemical physics. 2009. Vol. 130. № 9.
9. Raty J. Y. et al. / Nature communications. 2015. Vol. 6. № 1. P. 7467.
10. Sachan P., Singh R., Dwivedi P. K., Sharma A. / RSC advances. 2018. Vol. 8. № 49. P. 27946–27955.
11. Struik L. C. E. et al. Physical aging in amorphous polymers and other materials. – Amsterdam: Elsevier, 1978. Vol. 106.
12. Hodge I. M. / Science. 1995. Vol. 267. № 5206. P. 1945–1947.
13. Etienne S. et al. / Philosophical Magazine A. 1985. Vol. 51. № 4. P. 35–40.
14. Pal S. K., Mehta N., Mikla V. I., Horvat A. A., Minkovich V. V., Dahshan A. / Coordination Chemistry Reviews. 2021. Vol. 442. P. 213992.
15. Micoulaut M. / Reports on Progress in Physics. 2016. Vol. 79. № 6. P. 066504.
16. Немолов С. В. Оптическое материаловедение. Физическая химия стекла: учеб. пособие. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2009.
17. Мазурин О. В. Стеклование. – Л.: Наука, 1986.
18. Moynihan C. T. et al. / The journal of physical chemistry. 1974. Vol. 78. № 26. P. 2673–2677.
19. ASTM Committee E-37 on Thermal Measurements. Subcommittee E37. 01 on Calorimetry and Mass Loss. Standard test method for assignment of the glass transition temperatures by differential scanning calorimetry. – ASTM International, 2014.
20. Málek J., Šhánělová J. / Journal of non-crystalline solids. 2005. Vol. 351. № 43–45. P. 3458–3467.
21. Chahal S., Prabhudessai A. G., Ramesh K. / Journal of Non-Crystalline Solids. 2023. Vol. 607. P. 122220.
22. Minaev V. S. et al. / J. Optoelectron. Adv. Mater. 2016. Vol. 18. № 1–2. P. 10–23.
23. Edwards T. G., Sen S. / The Journal of Physical Chemistry B. 2011. Vol. 115. № 15. P. 4307–4314.
24. Svoboda R., Málek J. / Journal of thermal analysis and calorimetry. 2013. Vol. 113. P. 831–842.
25. Su L., Allen Y. Y. / Journal of non-crystalline solids. 2011. Vol. 357. № 15. P. 3006–3012.
26. Mamedov S. et al. / Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. Vol. 15. № 31. P. S2397.

PACS: 61.43.Fs, 60.60.+a, 60.70.ph

Main characteristics determination of the structural relaxation process in the As-Ge-Se system by thermal analysis

A. A. Kiryanov¹, V. A. Klinkov¹, T. V. Larionova¹, O. V. Tolochko¹, A. V. Semencha¹ and N. A. Semenchenko²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnikeskaya st., St. Petersburg, 195251, Russia

² Orion R&P Association, Inc.
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia

Received 20.11.2024; revised 6.12.2024; accepted 12.12.2024

In this work, the structural relaxation in $As_{30}Se_{70}$, $As_{40}Se_{60}$, $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$, $Ge_{20}Se_{80}$ glasses cooled from the melt at different rates was investigated by the differential thermal analysis method; the glass transition temperatures of the glasses were determined and the dependence of the glass transition temperature on the cooling rate was determined. The relaxation activation energy was calculated based on the experimentally obtained dependences of the glass transition temperature on the cooling rate. The results were compared with the average coordination number and the change in the specific volume. For $As_{40}Se_{60}$ glass, a correlation was shown between the glass transition temperature, specific volume, and refractive index, which allows one to give quantitative estimates of the temperature-time changes in the physical structure-sensitive properties of glasses during processing and operation based on the analysis of the heat capacity relaxation curves.

Keywords: chalcogenide glasses; structural relaxation; glass transition temperature.

REFERENCES

1. Minaev V. S., Glassy semiconductor alloys. Moscow, Metallurgy, 1991.
2. Bogoslovsky N. A. and Tsendin K. D., Physics and technology of semiconductors **46** (5), 577 (2012).
3. Phillips J. C., Journal of non-crystalline solids **34** (2), 153–181 (1979).
4. Thorpe M. F., Journal of Non-Crystalline Solids **57** (3), 355–370 (1983).
5. Mott N. F. and Davis E. A., Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford, OUP, 2012.
6. Wang R. P., Zha C. J., Rode A. V., Madden S. J. and Luther-Davies B., Journal of Materials Science: Materials in Electronics **18**, 419–422 (2007).
7. Tatsumisago M., Halfpap B. L., Green J. L., Lindsay S. M. and Angell C. A., Physical review letters **64** (13), 1549 (1990).
8. Gupta P. K. and Mauro J. C., The Journal of chemical physics **130** (9), (2009).
9. Raty J. Y. et al., Nature communications **6** (1), 7467 (2015).
10. Sachan P., Singh R., Dwivedi P. K. and Sharma A., RSC advances **8** (49), 27946–27955 (2018).
11. Struik L. C. E. et al., Physical aging in amorphous polymers and other materials. Amsterdam, Elsevier, Vol. 106, 1978.
12. Hodge I. M., Science **267** (5206), 1945–1947 (1995).
13. Etienne S. et al., Philosophical Magazine A **51** (4), 35–40 (1985).
14. Pal S. K., Mehta N., Mikla V. I., Horvat A. A., Minkovich V. V. and Dahshan A., Coordination Chemistry Reviews **442**, 213992 (2021).
15. Micoulaut M., Reports on Progress in Physics **79** (6), 066504 (2016).
16. Nemilov S. V., Optical Materials Science. Physical Chemistry of Glass: A Tutorial. St. Petersburg, ITMO University, 2009.
17. Mazurin O. V., Glass Formation. L., Science, 1986.
18. Moynihan C. T. et al., The journal of physical chemistry **78** (26), 2673–2677 (1974).
19. ASTM Committee E-37 on Thermal Measurements. Subcommittee E37. 01 on Calorimetry and Mass Loss. Standard test method for assignment of the glass transition temperatures by differential scanning calorimetry. ASTM International, 2014.
20. Málek J. and Šhánělová J., Journal of non-crystalline solids **351** (43–45), 3458–3467 (2005).
21. Chahal S., Prabhudessai A. G. and Ramesh K., Journal of Non-Crystalline Solids **607**, 122220 (2023).
22. Minaev V. S. et al., J. Optoelectron. Adv. Mater. **18** (1–2), 10–23 (2016).
23. Edwards T. G. and Sen S., The Journal of Physical Chemistry B **115** (15), 4307–4314 (2011).
24. Svoboda R. and Málek J., Journal of thermal analysis and calorimetry **113**, 831–842 (2013).
25. Su L. and Allen Y. Y., Journal of non-crystalline solids **357** (15), 3006–3012 (2011).
26. Mamedov S. et al., Journal of Physics: Condensed Matter. **15** (31), S2397 (2003).