

ЗАЛЕЖНІСТЬ ВЕЛИЧИН ПАРАМЕТРІВ ТЕОРІЇ ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ ВІД ПЕРЕНАПРУЖЕНОСТІ ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ У СКЛОВИДНИХ ХАЛЬКОГЕНІДАХ

Т.Д.Мельниченко, В.М.Різак, Т.М.Мельниченко

Ужгородський національний університет,
вул., Волошина, 32, Ужгород, 88000

Вивчено залежність величини параметрів теорії вільного об'єму стекол в системах Ge – As – S та Cd – As від середнього координаційного числа Z_{cp} . Показано, що стекла з великим середнім координаційним числом Z_{cp} характеризуються значною об'ємною деформацією сітки в процесі утворення мікропорожнини та сталими величинами параметрів теорії вільного об'єму. Обговорюється кореляція між параметрами моделі флуктуаційного вільного об'єму та моделей, що ґрунтуються на сучасних уявленнях про структуру стекол.

У роботі використовується новий підхід до інтерпретації уявлення про вільний об'єм [1]. Згідно з таким підходом, у в'язкопружних властивостях полімерів і стекол важливу роль відіграє флуктуаційний вільний об'єм за Френкелем–Ейрінгом V_f , який дорівнює сумарному об'єму флуктуаційних мікропорожнин V_h ($V_f = N_h V_h$, де N_h – число збуджених кінетичних одиниць, відповідальних за ряд явищ, зокрема, за процес склування [2]). Утворення таких мікропорожнин з об'ємом V_h зумовлюється флуктуаційними відхиленнями віддалі між сусідніми кінетичними одиницями від середнього значення r_0 .

Об'ємна частка флуктуаційного вільного об'єму f в склі визначається відношенням вільного об'єму V_f до загального об'єму рідини або скла V і фактично визначається концентрацією мікропорожнин $n_h = \frac{N_h}{N}$: $f = \frac{V_f}{V} = \frac{V_h}{v} \left(\frac{N_h}{N} \right)$,

де $v = \frac{V}{N}$ – об'єм, що припадає на кінетичну одиницю [3, 4].

Процес склування рідини в концепції вільного об'єму пояснюється зменшенням

f до мінімальних значень. f_g – частка мінімального флуктуаційного вільного об'єму, яка необхідна для елементарних актів переміщення частинок при температурі склування T_g .

Основними параметрами теорії вільного об'єму є частка мінімального флуктуаційного вільного об'єму f_g , енергія утворення мікропорожнини E_h , об'єм мікропорожнини V_h і внутрішній тиск p_{im} . Величина внутрішнього тиску визначається потенціальним полем, що створюється найближчим оточенням атомів (ближнім порядком), тому p_{im} чутливе до структурних змін і тісно пов'язане з властивостями твердих тіл, які зумовлюються міжатомною взаємодією (наприклад, для багатьох неорганічних стекол спостерігається лінійна кореляція між p_{im} , H і T_g [3]).

Механізм утворення і міграції флуктуаційних мікропорожнин пов'язаний з флуктуаційною локальною деформацією сітки скла за рахунок згину або внутрішнього обертання зв'язків типу Si–O, As–S, Ge–S, параметри теорії вільного об'єму виражаються через такі характеристики деформації скла як модуль пружності за одновісного розтягу E і ко-

ефіцієнта Пуассона μ . Вони розраховуються із формул [1,3]:

$$E_h = \ln(1/f_g) \cdot RT_g, \quad (1)$$

$$V_h = \frac{3(1-2\mu)}{f_g} \cdot \frac{RT_g}{E} \quad (2)$$

$$p_{im} = E_h/V_h = \frac{f_g \ln(1/f_g) E}{3(1-2\mu)}. \quad (3)$$

Тут R - газова стала. Значення f_g зазвичай визначається на основі експериментальних даних про в'язкопружні властивості рідин і полімерів.

У роботі досліджуються залежності параметрів теорії флуктуаційного вільного об'єму напівпровідникових стеклок від перенапруженості хімічних зв'язків. Розглядається зв'язок між моделями флуктуаційного вільного об'єму і атомних м'яких конфігурацій. Необхідні дані про T_g , E , μ та параметри теорії вільного об'єму взято з публікацій [5, 6].

Для досліджень були вибрані стекла системи А-S, стекла потрійних складів на розрізі $As_2S_3-GeS_2$, а також стекла системи Cd-As як найбільш перспективні для розв'язання ряду практичних задач акустооптичного приладобудування.

Стекла бінарних і потрійних сплавів Ge-A-S побудовані в основному відпо-

відно з тригональних пірамід $AsS_{3/2}$ і тетраедрів $GeS_{4/2}$. У стеклах системи As-S, які містять менше 20 ат.% металу, переважає молекулярна або ланцюжкова сірка [7]. Основна структурна одиниця стеклок системи Cd-As складається із двох взаємопроникаючих тетраедрів, а також структурних одиниць з односортних атомів і бінарних структурних одиниць типу α - і β - $CdAs_2$ [8]. Така різноманітність структури стеклок у досліджуваних системах відбивається на їх пружних властивостях і на величині зв'язаних з ними параметрів теорії вільного об'єму.

Сполуки, які утворюються в системі Cd-As, аналогічно до халькогенідних, характеризуються переважно ковалентним типом зв'язку. Для них характерна тетраедрична координація фрагментів ґратки. Середнє координаційне число $Z_{сер}$ ($Z_{сер} = Z_1 x + Z_2 y + Z_3 (1-x-y)$, де Z_1 , Z_2 і Z_3 - середні координаційні числа компонент потрійних склоутворюючих сплавів), що є важливою кількісною характеристикою, яка визначає властивості неупорядкованих матеріалів [9], у стеклах системи Cd-As ($Z_{сер} = 4$) значно перевищує середнє координаційне число халькогенідів ($Z_{сер} = 2.4$) і близьке до середнього координаційного числа сплавів системи Ge - As - S ($2.1 \leq Z_{сер} \leq 4$) (табл. 1).

Таблиця 1.

Мікротвердість H , температура склування T_g , середнє координаційне число $Z_{сер}$, пружні модулі та параметр Грюнайзена γ стеклок в системах Ge - As - S та Cd - As.

Склад, ат. %	T_g , К	$Z_{сер}$	$H \cdot 10^{-8}$ Па,	μ	$E \cdot 10^{-8}$, Па	γ
As ₁₀ S ₉₀	302	2.10	0.8	0.376	55.0	6.80
As ₂₀ S ₈₀	362	2.20	5.0	0.305	52.0	3.21
As ₂₈ S ₇₂	408	2.30	9.5	0.289	110.0	2.77
As ₄₀ S ₆₀	459	2.40	11.0	0.290	162.1	2.80
Ge ₀₇ As ₃₂ S ₆₁	533	2.46	18.64	0.280	170.2	2.56
Ge ₁₃ As ₂₄ S ₆₃	533	2.50	20.11	0.250	181.5	1.99
Ge ₂₀ As ₁₆ S ₆₄	593	2.56	21.09	0.232	192.9	1.72
Ge ₂₆ As ₀₈ S ₆₆	633	2.60	22.56	0.177	208.9	1.11
Ge _{33.3} S _{66.6}	758	2.66	26.49	0.149	200.4	0.88
Cd ₄₀ As ₆₀	563	3.80	31.00	-0.113	681.1	0.72
Cd _{33.3} As _{66.7}	568	4.00	32.30	-0.104	650.0	0.74
Cd ₃₀ As ₇₀	570	4.09	30.00	-0.101	637.5	0.75

Склування ковалентних сполук з високим координаційним числом дозволяє отримати так звані "перенапружені" напівпровідникові стекла, які за своїми властивостями займають проміжне положення між напівпровідниковими халькогенідними та металічними стеклами. В них замість природно-варіаційного ближнього порядку, що має місце в халькогенідах, формується примусово-варіаційний ближній порядок з сильною деформацією структурних одиниць різного типу, в залежності від складу, та перенапруги хімічного зв'язку [7–10].

При цьому структура середнього порядку (кількох міжатомних віддалей) у стеклах Ge–As–S змінюється від ланцюжкової до шаруватої і далі до просторовозв'язаної, тобто відбувається перехід

від низьковимірного до тривимірного каркасу, звичайно його називають топологічним. Останній перехід в халькогенідних стеклах спостерігається при $Z_c = 2.67$ і супроводжується різкою зміною фізичних властивостей, в тому числі і стрибкоподібним ростом пружних сталей у стеклах системи Cd–As.

Стекла, в яких $Z_{сер} \leq Z_c$, характеризуються слабкою залежністю пружності від складу, а в некристалічних матеріалів з $Z_{сер} \geq Z_c$ пружність різко зростає. Обчислені з формул (1), (2) та (3) параметри теорії вільного об'єму f_g , p_{im} , V_h , E_h теж суттєво залежать від $Z_{сер}$ (типу та кількості структурних одиниць, з яких побудована сітка скла), але мало залежать від складу скла в межах однієї системи.

Таблиця 2.

Відносна гранична деформація розриву зв'язку між частинками ϵ , лінійна деформація скла ϵ_b та параметри теорії вільного об'єму стекел в системах Ge–As–S і Cd–As.

Склад, ат. %	ϵ	A	ϵ_b	$n_h \cdot 10^{-26}$, м ⁻³	f_g	$p_{im} \cdot 10^{-8}$, Па	E_h , кДж/моль	$V_h \cdot 10^6$, м ² /моль
As ₁₀ S ₉₀	0.03	0.82	0.11	0.3	0.004	1.6	13.8	82.6
As ₂₀ S ₈₀	0.05	1.04	0.14	3.0	0.014	4.6	13.0	28.2
As ₂₈ S ₇₂	0.06	1.10	0.15	4.4	0.017	6.0	13.8	23.1
As ₄₀ S ₆₀	0.05	1.10	0.15	5.7	0.017	8.8	15.4	17.6
Ge ₀₇ As ₃₂ S ₆₁	0.06	1.25	0.15	6.1	0.019	9.8	17.5	18.0
Ge ₁₃ As ₂₄ S ₆₃	0.07	1.25	0.16	12.0	0.028	12.1	16.5	13.6
Ge ₂₀ As ₁₆ S ₆₄	0.07	1.33	0.16	18.0	0.035	14.0	16.6	11.9
Ge ₂₆ As ₀₈ S ₆₆	0.09	1.61	0.17	24.3	0.065	19.1	14.4	7.5
Ge _{33.3} S _{66.6}	0.10	1.84	0.16	66.0	0.088	20.0	15.3	7.5
Cd ₄₀ As ₆₀	0.23	0.91	0.76	1.2	0.007	156.9	22.9	34.3
Cd _{33.3} As _{66.7}	0.23	0.92	0.73	1.4	0.008	146.2	23.1	34.7
Cd ₃₀ As ₇₀	0.22	0.92	0.70	1.4	0.008	142.1	23.1	34.9

Як видно з табл. 2, параметри моделі V_h і E_h , які були обчислені із формул (1) та (2), свідчать, що утворення флуктуаційної мікропорожнини в аморфних полімерах та неорганічних стеклах є дрібномасштабний низькоенергетичний процес. Простежується певний зв'язок параметрів теорії вільного об'єму з характеристиками бо-

зонного піка в спектрах комбінаційного розсіювання світла, а відповідно і пов'язаних з ним параметрів моделей: фрактонної, м'яких конфігурацій, а також моделі, в якій довжина локалізації коливних мод, що формують бозонний пік, безпосередньо визначається радіусом структурних кореляцій R_c [11, 12].

Заміна миш'яку на германій у потрійних стеклах халькогенідної системи призводить до зміни об'єму мікропорожнин V_h і їх концентрації n_h у кілька разів, а у стеклах системи Cd–As V_h і n_h практично не залежать від складу, що узгоджується з літературними даними про наявність у склах системи Ge–As–S значної кількості областей із зниженою жорсткістю (великою густиною структурних дефектів) та з висновком моделі “м'яких” конфігурацій [13] про незначну роль м'яких конфігурацій у некристалічних матеріалах з $Z_{сер} = 4$. Згідно з [14], саме у м'яких конфігураціях відбуваються локальні деформації квазіґратки, пов'язані з утворенням флуктуаційних мікропорожнин і саме в таких “м'яких” мікрообластях ангармонізм коливань повинен бути виражений сильніше, ніж у нормальній сітці або ланцюжку сильних зв'язків. Це і спостерігається у стеклах досліджуваних систем: у стеклах з малим $Z_{сер}$ (As–S) γ значно більше, ніж у стеклах системи Cd–As, де $Z_{сер} = 4$.

Значення параметра Грюнайзена γ , обчислено з формули :

$$\gamma = \frac{2}{9} \ln \left(\frac{1}{f_g} \right) \frac{(1+\mu)}{(1-2\mu)}, \quad (4)$$

де величина

$$A = (2/9) \ln(1/f_g) \quad (5)$$

мало залежать від складу в одній системі. З ростом ступеня зв'язності сітки скла (з збільшенням вмісту металу в системі As – S, при заміщенні миш'яку на германій в системі Ge–S–Ge та при збільшенні вмісту кадмію в системі Cd–As) γ та коефіцієнт Пуассона μ зменшуються, а пружність E зростає. Величина A в формулі (4) близька до одиниці, як і для кисневмісних стекел [1].

Об'ємна деформація сітки скла $V_h/V = 2[\ln(1/f_g)]\epsilon$, яка необхідна для утворення мікропорожнини, в досліджуваних системах слабо залежить від складу скла в межах однієї системи. Високі значення цієї величини в стеклах системи Cd–As можна

віднести на рахунок перенапруженості в них хімічних зв'язків. Відносна гранична деформація “розриву зв'язку” між частинками $\epsilon = 1/(6\gamma)$ коливається в межах 0.06–0.23.

Пластична деформація $\epsilon_b = (1/3)(V_h/V)$ досліджуваних стекел дещо вища (табл.2) за ϵ_b скловидних полімерів ($\epsilon_b \cong 0.1$ [3]). Крім того, граничне подовження між-атомних зв'язків ϵ у халькогенідних стеклах змінюється в залежності від складу від 0.03 до 0.10 і в два рази більше в склах системи Cd–As. Якщо граничне подовження між-атомних зв'язків ϵ халькогенідних стекел близьке до граничного подовження між-атомних зв'язків в аморфних полімерах ($\epsilon \cong 0.1$ [3]), то значення ϵ у стеклах системи Cd–As близькі до ϵ для металів, іонних кристалів та лужно-сілікатних стекел ($\epsilon \cong 0.2$ [3]). Цей факт можна пояснити тим, що параметр γ в цих матеріалах однаковий і відображає ангармонізм коливання іонної підґратки, а $\gamma \cong 4$ в аморфних полімерах пов'язаний з ангармонізмом міжмолекулярних зв'язків. Отже, критичні деформації ϵ_b (γ) залежать від хімічної природи між-атомних і міжмолекулярних зв'язків, але для одного класу (структурного типу) стекел вони є величиною сталою: в халькогенідних стеклах, сітка яких утворюється переважно за рахунок ковалентних зв'язків, $\epsilon_b \cong 0.1$, а в стеклах системи Cd–As, де є іонна підґратка, $\epsilon_b \cong 0.2$.

Отже, протікає певний зв'язок пружних сталей та параметрів теорії флуктуаційного вільного об'єму з величиною середнього координаційного числа $Z_{сер}$ та характером хімічного зв'язку в склі. Перенапружені стекла характеризуються високою пружністю, значною об'ємною деформацією сітки в процесі утворення мікропорожнин та сталими величинами параметрів теорії флуктуаційного вільного об'єму.

Простіється певний зв'язок параметрів теорії флуктуаційного вільного об'єму з характеристиками моделі м'яких атомних конфігурацій.

Література

1. Д.С.Сандитов, С.Ш.Сангадиев, *Высокомол. Соед. А.* **41**, 977 (1999).
2. Д.С.Сандитов, С.Ш.Сангадиев, *Физ. и хим. стекла.* **24**, 417 (1998).
3. Д.С.Сандитов, Г.М.Бартенев. *Физические свойства неупорядоченных структур* (Наука, Новосибирск, 1982).
4. С.В.Немилов. *Физ. и хим. стекла.* **5**, 398 (1975).
5. О.В.Петрушова, Т.Н.Мельниченко, *Неорг. материалы.* **33**, 280 (1997).
6. Т.Н.Мельниченко, И.М.Юркин, В.И.Феделеш, Т.Д.Мельниченко, *Физ. и хим. стекла.* **26**, 569 (2000)
7. В.Б.Лазарев, С.Ф.Маренкин, Б.Хусейнов и др., *ДАН СССР.* **238**, 589 (1978).
8. Ю.Г.Полтавцев. *Структура полупроводниковых расплавов* (Металлургия, Москва, 1984).
9. Д.И.Циуляну, Н.А.Гуменюк, *Неорган. материалы.* **29**, 689 (1993).
10. И.М. Юркин. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук (Ужгород, 1990).
11. Т.Н.Мельниченко, В.И.Феделеш, И.М.Юркин, Т.Д.Мельниченко, *Физ. и хим. стекла* (2001) (в печати).
12. T.Mateleshko, N.Veress, V.Mitsa, T.Melnichenko, I.Rosola, *Фізика і хімія твердого тіла.* **1**, 241 (2000).
13. М.И.Клингер, *Физ. и хим. стекла.* **15**, 372 (1989)
14. Д.С.Сандитов, *Физ. и хим. стекла.* **17** (1991) 535 - 543.

DEPENDENCE OF PARAMETERS OF THE FREE VOLUME THEORY ON THE SUPERTENSION OF CHEMICAL BONDS IN GLASSY CHALCOGENIDES

T.D.Melnichenko, V.M.Rizak, T.M.Melnichenko

Uzhhorod National University, Voloshyna Str. 54, Uzhhorod, 88000

The dependence of the free volume theory parameters in glasses of Ge-As-S and Cd-As systems on mean coordination number Z_m is studied. It is shown that glasses with larger mean coordination number are characterized by spatial deformation of glass network in course of microcavity formation process and by stable values of free volume theory parameters. The correlation between the fluctuation of free volume model parameters and parameters of models, based on modern ideas on glass structure is discussed.