

ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ СТЕКОЛ $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$

**В.С. Біланич¹, І.В. Боднар³, В.Б. Онищак¹, І.М. Різак²,
В.М. Різак¹**

¹ Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

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

³ Білоруський державний університет інформатики і радіоелектроніки, Мінськ, Білорусія
bilanych@univ.uzhgorod.ua

Досліджено теплове розширення стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ з допомогою вертикального кварцового дилатометра в інтервалі температур 80 – 550 К. Виявлено температурні інтервали сильного зростання коефіцієнта лінійного розширення α вказаних матеріалів та інтервали його стабілізації. Концентраційна трансформація залежностей $\alpha(T)$ проінтерпретована на основі змін структурної будови стекол системи Ge-As-Se. Показано, що при зростанні розмірності структурної сітки скла ангармонізм теплових коливань атомів зменшується.

Ключові слова: халькогенідне скло, теплове розширення, дилатометрія, ангармонізм.

Стекля системи Ge-As-Se представляють практичний інтерес для виготовлення пристроїв інтегральної оптики, оптоелектроніки, техніки інфрачервоного діапазону. При цьому є можливість варіювати параметрами таких пристроїв шляхом зміни хімічного складу вихідного матеріалу [1]. У випадку контакту таких скловидних елементів з іншими матеріалами чи наявності багатошарових структур, важливою експлуатаційною характеристикою такого пристрою є коефіцієнт теплового розширення. Він може визначати величину внутрішніх механічних напруг у стеклах при їх контакті з іншими матеріалами [2]. Даний параметр буде характеризувати термічну стійкість та надійність роботи такого функціонального пристрою при наявності різкої зміни чи градієнта температур.

Метою даної роботи було дослідження температурної залежності коефіцієнта лінійного розширення стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$.

Методика експерименту

Стекля системи Ge-As-Se отримувались із вихідних матеріалів миш'яку марки ОСЧ, селену ОСЧ, германію марки В5. Кварцові ампули з вихідними компонентами вакуумувались, запаювались і нагрівались до температури 650 °С, при якій вони

витримувались впродовж 6 годин. Далі температуру печі підвищували до 820 °С і після гомогенізації впродовж 20 год. ампули з розплавами охолоджували гартуванням на повітрі. Для виготовлення зразків використовувались масивні скловидні злитки таких складів $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{12}\text{As}_{28}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{28}\text{As}_{12}\text{Se}_{60}$. Зразки для досліджень вирізали у формі прямокутного паралелепіпеда з подальшою шліфовкою до розмірів 2x2x10 мм³. Перед вимірюваннями проводився температурний відпал зразків стекол при температурі $T = T_g - 20^\circ\text{C}$ (T_g – температура склування). Температура T_g отриманих стекол визначалась методом диференціально-термічного аналізу.

Для визначення коефіцієнта лінійного розширення α стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ в інтервалі температур 80–550 К використовувався вертикальний кварцовий дилатометр, у якому параметр α вимірювали відносно теплового розширення кварцового скла. Перед вимірюваннями установку вакуумували, що перешкоджало окисненню та розкладу зразка. Температуру вимірювали термопарою “хромель–алюмель”. Вимірювальна комірка дозволяла проводити відлік видовження зразка з точністю 10⁻⁴ мм. Це дає змогу визначити коефіцієнт теплового розширення α з похибкою $\pm 5\%$. Дилатометричні дослідження стекол системи Ge-As-Se

проводили при нагріванні зразків зі швидкістю 3 К/хв. Така швидкість нагрівання дозволяла отримувати відтворювані результати при вимірюванні температурної зміни відносного видовження $\Delta l/l_0$ матеріалів, де Δl – абсолютне видовження, l_0 – початкова довжина зразка.

Результати досліджень та їх обговорення

Загальний характер температурних змін коефіцієнта лінійного розширення α пов'язаний з особливостями теплових коливань, з силами взаємодії між атомами і обумовлений ангармонічністю їх коливань. Величина α залежить від структурної будови та ступеня впорядкованості структури. Для некристалічних матеріалів, зокрема, стекло, α значно більший, ніж у їх кристалічних аналогів. У стекло, які схильні до кристалізації, величина α залежатиме також від можливого ступеня їх кристалічності. Враховуючи вище сказане, для досліджуваних стекло системи Ge-As-Se їх скловидний стан був підтверджений методом рентгенофазового аналізу, результати якого наведено на рис. 1. З даного рисунка видно, що на рентгенограмах вказаних зразків відсутні різкі піки, характерні для кристалів або кристалічних включень у невпорядковану структурну матрицю скла. Тому можна стверджувати, що зразки для вимірювань коефіцієнта α отримані у

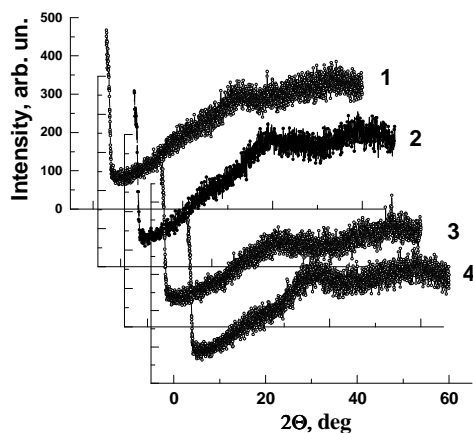


Рис. 1. Дифрактограми стекло $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$: 1. As_2Se_3 ; 2. $Ge_{12}As_{28}Se_{60}$; 3. $Ge_{20}As_{20}Se_{60}$; 4. $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$;

скловидному стані.

Вихідною експериментальною залежністю була крива теплового розширення $\frac{\Delta l}{l} = F(\Delta T)$. Коефіцієнт теплового розширення (КТР) розраховували за формулою [3]:

$$\alpha = \frac{l}{l_0} \cdot \frac{dl}{dT},$$

де dl – зміна довжини зразка при зміні його температури на dT під час нагрівання, l_0 – початковий розмір зразка.

На рис. 2 наведено криві теплового розширення $(\frac{\Delta l}{l} = F(\Delta T))$ стекло

$Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$ при різних концентраціях x . З рисунка видно, що у дослідженому температурному інтервалі відносні зміни лінійних розмірів усіх зразків у залежності від температури є монотонними. Всі досліджені стекла проявляють загальну особливість, яка полягає у тому, що в інтервалі температур $T < 150$ К відносні температурні зміни розмірів зразків невеликі. Із збільшенням температури швидкість зростання кривої $\frac{\Delta l}{l} = F(\Delta T)$ стабілізується і при $T > 250$ К вказана залежність є прямолінійною. З даного рисунка видно, що нахил

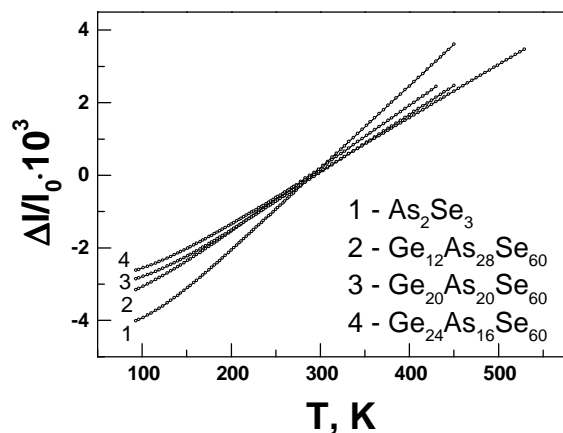


Рис. 2. Криві теплового розширення стекло $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$.

прямолінійних ділянок на кривих теплового розширення суттєво залежить від

хімічного складу досліджуваного скла. З рис. 2 видно, що введення атомів Ge у стехіометричну сполуку As_2Se_3 та зростання його концентрації приводить до послаблення температурної залежності теплового розширення цих стекл. Отримана температурна залежність видовження досліджених зразків корелює із загальним характером такої залежності для некристалічних матеріалів, на якій спостерігається одна точка різкого зламу при температурі склування T_g . На рис. 3 наведено температурні залежності КТР стекл $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$. Видно, що в інтервалі 80 K-150 K параметр α сильно зростає. В інтервалі 150 K – 230 K відбувається поступове сповільнення росту α з подальшою стабілізацією його числового значення або переходом на слабку зростаючу лінійну залежність від температури.

Як слідує з феноменологічної теорії теплового розширення: $\beta = \frac{\gamma_G C_v \chi}{V}$ [3], де β – коефіцієнт об'ємного термічного розширення, (для стекл $\beta=3\alpha$), γ_G – параметр Грюнайзена, C_v - теплоємність при сталому об'ємі, χ - стисливість, V – об'єм тіла. Тому для стекл системи Ge-As-Se залежність $\alpha(T)$, в основному, буде визначатися температурними залежностями вказаних параметрів.

З рис.3 видно, що при $T > 230$ K значення КТР досліджених стекл практично не змінюється або дуже слабо зростає аж до температури склування T_g . Такий хід залежностей $\alpha(T)$ визначається, в основному, ангармонізмом коливань кінетичних одиниць сітки скла. У зв'язку з неупорядкованістю структурної будови стекл, ангармонічність коливань їх атомів є великою у порівнянні з кристалічними твердими тілами. Числове значення КТР досліджених стекл та його температурний хід характеризуються концентраційною залежністю, обумовленою зміною структурної жорсткості їх скловидної матриці.

У системі Ge-As-Se при неперервній зміні концентрації x у склі $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$ реалізуються склади, у яких структурна сітка, в основному, побудована переважно

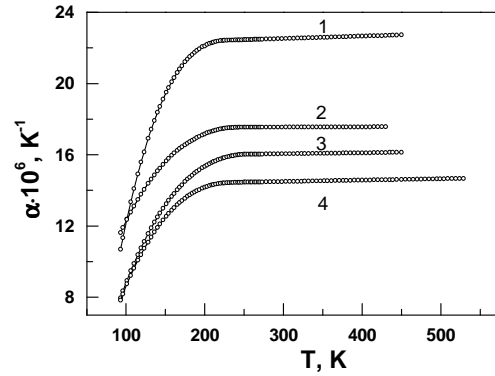


Рис. 3 Температурні залежності коефіцієнта теплового розширення α стекл $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$: 1 - As_2Se_3 , 2 - $Ge_{12}As_{28}Se_{60}$, 3 - $Ge_{20}As_{20}Se_{60}$, 4 - $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$.

ланцюжками селену Se_n , пірамідами $AsSe_{3/2}$, тетраедрами $GeSe_{4/2}$ [4].

Атом Se може утворювати два міцні ковалентні зв'язки, які з іншими атомами селену утворюють ланцюжки. Між такими ланцюжками діють більш слабкі сили міжмолекулярної взаємодії. Наявність двох типів зв'язків і, відповідно, двох типів коливань визначає досить високі значення КТР скловидного селену ($46,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [5]). При введенні As або Ge у скловидний селен, довжина ланцюжків Se_n зменшується, КТР стекл знижується до значень $21 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ для As_2Se_3 (рис. 2 крива 1). Можна припустити, що великі значення КТР Se і стекл з високим вмістом Se [6] обумовлені саме ангармонізмом їх міжланцюжкових коливань. Миш'як може утворювати три зв'язки і, тому, при введенні миш'яку в селен довжина одновимірних ланцюжків Se_n зменшується: утворюється просторовий структурний каркас, основною структурною одиницею якого є тригональні піраміди $AsSe_{3/2}$. Вклад міжланцюжкових коливань у ангармонізм коливань такої сітки падає і тому КТР зменшується.

Із зростанням вмісту Ge (який може утворювати чотири зв'язки) у стеклах $Ge_xAs_{40-x}Se_{60}$ застабілізоване (при $T > 230$ K) значення КТР понижується (рис. 3), що означає подальше підвищення жорсткості структурного каркасу і зменшення ангармонізму коливань їх атомів. Відбувається перехід від двовимірної шаруватої структури, характерної для стехіометричної

сполуки As_2Se_3 з основним структурним фрагментом $\text{AsSe}_{3/2}$, до тривимірної з основними структурними комплексами $\text{GeSe}_{2/2}$ і $\text{GeSe}_{4/2}$ [4]. Оскільки Ge може утворювати 4 ковалентні зв'язки, то з ростом концентрації Ge у стеклах $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ зменшення КТР проходить швидше ніж при аналогічному зростанні концентрації As.

На рис. 4 наведено залежність швидкості температурних змін α від температури: $\frac{d\alpha}{dT} = F(T)$. З рисунка видно, що сповільнення зростання КТР досліджених стекел в інтервалі $T < 200\text{K}$ проходить пропорційно температурі T .

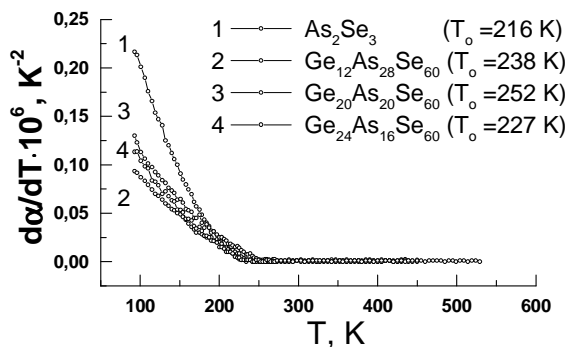


Рис. 4. Залежність швидкості зміни коефіцієнта теплового розширення α стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ від температури.

В інтервалі температур $T = 200\text{K} - 220\text{K}$ числове значення КТР раптово стабілізується і при подальшому підвищенні температури майже не змінюється, або змінюється дуже слабо. Значення температур T_0 , при яких спостерігаються злами на залежностях $\frac{d\alpha}{dT} = F(T)$, наведено на вставці до рис. 4. Наявність точки зламу на тем-

пературних залежностях $\frac{d\alpha}{dT}$ дозволяє виділити для досліджуваних стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ дві температурні області змін їх параметра α : 1 - низькотемпературну область, у якій проходять сильні зміни КТР даних стекел; 2 - область середніх температур, у якій КТР залишається майже постійним або змінюється дуже мало. Оскільки числове значення КТР визначається швидкістю зростання відносної зміни розміру тіла при зміні температури, то можна допустити, що в інтервалі $T > 230\text{K}$ ангармонізм теплового коливання атомів навколо положень рівноваги змінюється слабо.

При подальшому зростанні температури невелике лінійне зростання КТР стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ зберігається аж до температури склування T_g де, як відомо [6, 7], відбувається стрибок α на величину α_f , пов'язану із зростанням числа мікропустот при розм'якшенні скла [7].

Висновки

У результаті дослідження температурних залежностей КТР стекел $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ у широкій області температур встановлено, що: в інтервалі температур $80\text{K} - 150\text{K}$ числові значення α сильно зростають; при $T = 200\text{K} - 220\text{K}$ значення КТР раптово стабілізується, а в інтервалі $T > 230\text{K}$ КТР досліджених стекел змінюється слабо. Показано, що при зростанні вмісту Ge і утворенні тривимірної структурної сітки скла, ангармонізм теплових коливань атомів зменшується. Однією з причин ангармонізму в досліджених стеклах можуть бути міжланцюжкові зв'язки.

Література

1. Різак В.М., Різак І.М., Семак Д.Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники: Монографія. – Ужгород: Закарпаття, 2001. – 152 с.
2. Гончукова Н.О., Ананичев В.А., Ратушняк С.Л. Расчет напряжений в спаях халькогенидных стекел с другими материалами // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 2. С. 286-295.
3. С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974 г., 294 с.
4. З.У. Борисова. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Химия, Л., 1983. – 285 с.

5. Воронова А.Е., Ананичев В.А., Блинов Л.Н. О термическом расширении расплавов и стекол системы As-Se // Физ. и химия стекла, 2001, т.27 №3, с. 400-408.
6. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994, 261 с.
7. Мельниченко Т.Д., Ризак В.М., Мельниченко Т.Н., Фелелеш В.И. Параметры теории флуктуационного свободного объема в стеклах системы Ge-As-Se // Физ. и химия стекла, 2004, т.30. – №5, с. 553-564.

THE THERMAL EXPANSION OF GLASSES $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$

V.S. Bilanych¹, I.V. Bodnar³, V.B. Onyshchak¹, I.M. Rizak²,
V.M. Rizak¹

¹Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine

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

³Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

The thermal expansion of glasses $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ is investigated with use the vertical quartz dilatometer in the temperature range 80–550 K is investigated. The temperature ranges of the strong increase the coefficient of linear expansion α of these materials and spacing stabilization are found. The concentration transformation of the dependences $\alpha(T)$ are interpreted on the basis of structural changes in the structure of the grid of glasses of Ge-As-Se. It is shown, that with increasing dimension of the structural glass network the anharmonicity of the thermal vibrations of atoms decreases.

Key words: chalcogenide glass, thermal expansion, dilatometry, anharmonicity.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СТЕКОЛ $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$

В.С. Биланич¹, И.В. Боднар³, В.Б. Онищак¹, И.М. Ризак²,
В.М. Ризак¹

¹Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина

²Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского „ХАИ”
Харьков, Украина

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Беларусь

Исследовано тепловое расширение стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ при помощи вертикального кварцевого dilatометра в интервале температур 80–550 К. Обнаружены температурные интервалы сильного возрастания коэффициента линейного расширения α указанных материалов и интервалы его стабилизации. Концентрационная трансформация зависимостей $\alpha(T)$ проинтерпретирована на основании изменений структурного строения сетки стекол системы Ge-As-Se. Показано, что при возрастании размерности структурной сетки стекла ангармонизм тепловых колебаний атомов уменьшается.

Ключевые слова: халькогенидное стекло, тепловое расширение, dilatометрия, ангармонизм.