

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

Параметри теорії вільного об'єму напівпровідникових стекол в системах Ge-As(Sb)-S та Cd-As

Ужгородський національний університет,
вул. Волошина 54, м. Ужгород, 88000, Україна, E-mail: ipk@univ.uzhgorod.ua

За даними про пружні сталі розраховано параметри теорії флукуаційного вільного об'єму (максимальний внутрішній тиск p_{int} , об'єм флукуаційної мікропорожнини V_h , частка флукуаційного вільного об'єму f_g , енергія утворення мікропорожнини E_h) для стекол в системах Ge-As(Sb)-S та Cd-As. Розглядається залежність пружних сталей і параметрів теорії флукуаційного вільного об'єму досліджуваних стекол від нелінійності сил взаємодії між кінетичними одиницями і величини середнього координаційного числа Z_{cp} . Звертається увага на зв'язок параметрів теорії флукуаційного вільного об'єму з характеристиками бозонного піку в КР спектрах.

Ключові слова: халькогенідні стекла, критична деформація, середньоквадратичні зміщення, внутрішній тиск, вільний об'єм.

Стаття постуила до редакції 19.05.2003, прийнята до друку 12.11.2003.

I. Вступ

Швидке охолодження розплаву приводить до його склування. В області переходу розплаву в скло заморожуються теплові флукуації густини, які зумовлюють появу в ньому неоднорідностей мікроскопічних розмірів [1], що впливають на його властивості. Таке скло, як і рідина (розплав) містить значну кількість мікропорожнин атомних чи молекулярних розмірів у вигляді "дірок". Аналіз експериментальних даних як для силікатних стекол та полімерів [1,2], так і халькогенідних [3] та металічних [4] стекол (деформації, теплове розширення, ущільнення під дією тиску) в рамках концепції флукуаційного вільного об'єму [5] показує, що процеси утворення і міграції флукуаційних мікропорожнин зв'язані з деформаціями сітки скла в результаті теплових флукуацій [1-6].

Завдяки новому підходові до інтерпретації флукуаційного вільного об'єму, згідно з яким утворення мікропорожнини з об'ємом V_h зумовлено граничним зміщенням кінетичної одиниці, яке відповідає максимуму сили міжатомної взаємодії і розглядається як локальне структурне збудження, частина протиріч між теорією і низкою експериментальних фактів знімається [6]. Зокрема, знаходить пояснення відхилення частки флукуаційного вільного об'єму f_g , замороженого при температурі склування T_g ($f_g = V_f/V$, де V_f – флукуаційній вільний об'єм по Френкелю-Ейрінгу

обумовлений критичними середньоквадратичними зміщеннями атомів [6]) від універсального значення $f_g = 0,025$ [1]. Крім того, дослідження останніх років показують, що параметри теорії флукуаційного вільного об'єму можна співставити з параметрами моделей м'яких конфігурацій [7], кластерної [8], фрактонної [9], а також моделі, в якій довжина локалізації коливних мод, що формують бозонний пік, безпосередньо визначається радіусом структурних кореляцій R_c [10].

Метою цієї роботи є обчислити за даними про величини пружних модулів та температури склування параметри теорії вільного об'єму, розглянути залежність цих параметрів від нелінійності сил взаємодії між кінетичними одиницями та перенапруженості хімічних зв'язків для ряду напівпровідникових стекол. Розглянути зв'язок параметрів теорії вільного об'єму з характеристиками бозонного піка в спектрах комбінаційного розсіювання світла. Необхідні експериментальні дані про величини мікротвердості H , температури склування T_g та пружних модулів (Юнга E , зсуву G , об'ємного стиску B і коефіцієнта Пуассона μ) взяті з публікацій (табл. 1) [3,4,11,12].

II. Теоретичні відомості

Утворення мікропорожнини з об'ємом V_h розглядається як локальне коливне збудження обумовлене граничними критичним, і тільки критичним,

Таблиця 1

Мікротвердість Н, температура склування T_g , пружні модулі (G, E, B, μ) та параметр Грюнайзена стекл систем As(Sb)-Ge-S та Cd-As

Склад ат, %	№ п/п	Z_{cp}	Н, ГПа	T_g , К	μ	V_h/v	γ	E	B	G
								ГПа		
As ₁₀ S ₉₀	1,	2,10	0,10	302	0,376	0,33	6,80	5,5	7,4	2,0
As ₂₀ S ₈₀	2,	2,20	0,50	362	0,305	0,43	3,21	9,6	7,9	3,5
As ₂₈ S ₇₂	3,	2,30	0,95	408	0,283	0,45	2,77	11,0	8,7	4,3
As ₄₀ S ₆₀	4,	2,40	1,10	459	0,290	0,44	2,80	16,2	12,9	6,3
Ge ₁₇ S ₈₃	5,	2,34	1,28	402	0,171	0,50	1,10	12,8	6,5	5,5
Ge ₂₅ S ₇₅	6,	2,50	1,43	530	0,173	0,50	1,08	13,7	7,0	5,9
Ge ₃₀ S ₇₀	7,	2,60	1,84	633	0,171	0,50	1,06	16,9	8,6	7,2
Ge _{33,3} S _{66,6}	8,	2,66	2,65	758	0,149	0,49	0,88	20,0	9,5	8,9
Ge ₃₆ S ₆₄	9,	2,72	2,29	693	0,170	0,50	1,05	19,4	9,8	8,3
Ge ₀₇ As ₃₂ S ₆₁	10,	2,46	1,86	533	0,280	0,45	2,56	17,0	12,9	6,7
Ge ₁₃ As ₂₄ S ₆₃	11,	2,50	2,01	533	0,250	0,48	1,99	18,2	12,1	7,3
Ge ₂₀ As ₁₆ S ₆₄	12,	2,56	2,11	593	0,232	0,49	1,72	19,3	12,0	7,8
Ge ₂₆ As ₀₈ S ₆₆	13,	2,60	2,26	633	0,177	0,50	1,11	20,9	10,8	8,9
Ge ₁₆ Sb ₂₀ S ₆₄	14,	2,52	2,20	550	0,285	0,45	2,68	19,1	14,8	7,5
Ge ₂₀ Sb ₁₆ S ₆₄	15,	2,56	2,31	570	0,278	0,46	2,51	18,8	13,5	7,5
Ge ₂₃ Sb ₁₂ S ₆₅	16,	2,58	2,42	586	0,274	0,46	2,43	18,9	13,9	7,4
Ge ₂₆ Sb ₀₈ S ₆₆	17,	2,60	2,61	610	0,227	0,49	1,65	19,4	11,8	7,9
Ge ₃₂ Sb ₀₂ S ₆₆	18,	2,62	2,62	620	0,206	0,50	1,41	18,7	10,7	7,8
Cd ₄₀ As ₆₀	19,	3,80	3,10	563	-0,113	2,30	0,72	68,1	18,5	38,4
Cd _{33,3} As _{66,7}	20,	4,00	3,23	568	-0,104	2,20	0,74	65,0	17,9	36,3
Cd ₃₀ As ₇₀	21,	4,09	3,00	570	-0,101	2,20	0,75	63,8	17,7	35,5

флуктуаційним відхиленням відстані між сусідніми кінетичними одиницями від середнього значення r_0 , що відповідає максимуму сили міжатомної взаємодії F_m [6] $V_h = (\langle X_m^2 \rangle \langle Y_m^2 \rangle \langle Z_m^2 \rangle)^{1/2}$, де $\langle X_m^2 \rangle$, $\langle Y_m^2 \rangle$ і $\langle Z_m^2 \rangle$ – критичні середньоквадратичні зміщення кінетичної одиниці по відповідних осях. Число мікропорожнин N_h при цьому розглядається як число збуджених кінетичних одиниць, відповідальних за ряд явищ, у тому числі за процес склування. Імовірність переходу кінетичної одиниці в збуджений стан дорівнює відносному числу N_h/N флуктуаційних мікропорожнин за даних умов [1]

$$\frac{N_h}{N} = \exp\left(-\frac{E_h + V_h P}{kT}\right), \quad (1)$$

де E_h – енергія утворення мінімальної мікропорожнини, рівна роботі граничного зміщення кінетичної одиниці $E_h = r_{im} V_h$, що виконується проти максимального внутрішнього тиску r_{im} ($r_{im} = F_m/r^2_0$). Об'ємна частка флуктуаційного вільного об'єму в склі f визначається відношенням флуктуаційного вільного об'єму до загального об'єму рідини або скла

і фактично визначається концентрацією мікропорожнин N_h / V :

$$f = \frac{V_f}{V_0} = \frac{V_h}{v} \left(\frac{N_h}{N} \right), \quad (2)$$

де $v = V/N$ – об'єм, що припадає на кінетичну одиницю, за яку приймають невеличку ділянку ланцюгової макромолекули в аморфних полімерах і містковий чи немістковий іони кисню в кисневмісних стеклах [1,2] або халькогена в халькогенідах [3].

Процес склування рідини в концепції флуктуаційного вільного об'єму пояснюється зменшенням f до мінімальних значень [1]. f_g – частка мінімального флуктуаційного вільного об'єму, яка необхідна для елементарних актів переміщення частинок за температури склування T_g , залежить від молекулярної рухливості (гнучкості ланцюжка або сітки) відповідної речовини.

Так як механізм утворення і міграції флуктуаційних мікропорожнин пов'язаний з флуктуаційною локальною деформацією сітки скла за рахунок згину або внутрішнього обертання

Таблиця 2

Параметри теорії вільного об'єму (максимальний внутрішній тиск p_{im} , об'єм флукуаційної мікропорожнини V_h , частка флукуаційного вільного об'єму f_g , енергія утворення мікропорожнини E_h), концентрація мікропорожнин n_h , відносна гранична деформація „розриву зв'язку” ϵ та лінійна деформація ϵ_b стекол в системах Ge-As(Sb) S і Cd-As, обчислених за даними про коефіцієнт Пуассона μ

С к л а д ат, %	ϵ	P_{im}/H	P_{im} ГПа	$n_h \cdot 10^{26}$, м ⁻³	f_g	f_g/γ_L	E_h , $\frac{кДж}{моль}$	V_h	V_h^1
								$\cdot 10^6$, $\frac{м^3}{моль}$	$\frac{м^3}{моль}$
As ₁₀ S ₉₀	0,03	2,00	0,16	0,3	0,004	0,001	13,8	82,6	141,1
As ₂₀ S ₈₀	0,05	0,92	0,46	3,0	0,014	0,004	13,0	28,2	25,9
As ₂₈ S ₇₂	0,06	0,63	0,60	4,4	0,017	0,006	13,8	23,1	14,6
As ₄₀ S ₆₀	0,05	0,80	0,88	5,7	0,017	0,006	15,4	17,6	14,1
Ge ₁₇ S ₈₃	0,09	0,94	1,20	15,4	0,069	0,063	8,9	7,4	6,9
Ge ₂₅ S ₇₅	0,09	0,93	1,33	12,1	0,068	0,063	11,9	9,3	8,3
Ge ₃₀ S ₇₀	0,09	0,69	1,27	13,3	0,069	0,065	13,7	8,6	7,4
Ge ₃₃ S ₆₇	0,10	0,77	2,04	66,0	0,088	0,100	15,3	7,5	7,3
Ge ₃₆ S ₆₄	0,09	0,80	1,83	13,8	0,070	0,067	15,4	8,4	6,7
Ge ₀₇ As ₃₂ S ₆₁	0,06	0,53	0,98	6,1	0,019	0,007	17,5	18,0	9,4
Ge ₁₃ As ₂₄ S ₆₃	0,07	0,65	1,21	12,0	0,028	0,014	16,5	13,6	8,2
Ge ₂₀ As ₁₆ S ₆₄	0,07	0,70	1,40	18,0	0,035	0,020	16,6	11,9	7,9
Ge ₂₆ As ₀₈ S ₆₆	0,09	0,85	1,91	24,3	0,065	0,058	14,4	7,5	6,4
Ge ₁₆ Sb ₂₀ S ₆₄	0,06	0,48	1,06	6,2	0,018	0,007	18,4	17,3	8,4
Ge ₂₀ Sb ₁₆ S ₆₄	0,06	0,47	1,09	7,0	0,020	0,008	18,6	17,1	8,0
Ge ₂₃ Sb ₁₂ S ₆₅	0,06	0,46	1,12	7,3	0,021	0,009	18,9	16,9	7,8
Ge ₂₆ Sb ₀₈ S ₆₆	0,07	0,55	1,44	19,1	0,037	0,020	16,8	11,6	6,4
Ge ₃₂ Sb ₀₂ S ₆₆	0,08	0,58	1,52	25,3	0,045	0,030	16,0	10,8	6,1
Cd ₄₀ As ₆₀	0,23	14,5	0,67	1,2	0,007	0,010	22,9	34,3	7,5
Cd _{33,3} As _{66,7}	0,23	4,53	0,66	1,4	0,008	0,011	23,1	34,7	7,1
Cd ₃₀ As ₇₀	0,22	4,73	0,66	1,4	0,008	0,011	23,1	34,9	7,6

зв'язків типу Si-O, As-S, Ge-S, параметри теорії вільного об'єму виражаються через такі характеристики деформації скла як коефіцієнт Пуассона μ , модуль пружності за одновісного розтягу E і мікротвердість H (табл. 1). Параметри теорії вільного об'єму стекол обчислюються за відомими формулами [1,6]:

$$E_h = \ln(1/f_g)RT_g, \quad (3)$$

$$V_h = \frac{3(1-2\mu)}{f_g} \cdot \frac{RT_g}{E}, \quad (4)$$

$$V_h^1 = \ln(1/f_g) \cdot \frac{RT_g}{H}, \quad (5)$$

$$p_{im} = E_h/V_h = \frac{f_g \ln(1/f_g)E}{3(1-2\mu)}. \quad (6)$$

Тут R – газова стала. Значення f_g зазвичай визначається на основі експериментальних даних про в'язкопружні властивості рідин і полімерів в області T_g або із співвідношення

$$\Delta\alpha T_g = f_g \ln(1/f_g), \quad (7)$$

де використовуються коефіцієнти об'ємного теплового розширення нижче α_l і вище α_s температури склування T_g ($\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_s$). Дослідження показали [13], що для стекол, каркас сітки яких утворюється переважно ковалентними зв'язками, виправдовується спосіб обчислення f_g за даними про коефіцієнт Пуассона μ з рівняння (7), якщо врахувати взаємозв'язок $\Delta\alpha T_g$ з μ [1]

$$\Delta\alpha T_g \cong \frac{(1-2\mu)^2}{2(1+\mu)}. \quad (8)$$

Значення f_g , обчислені за даними про μ , корелюють із значеннями, визначеними за даними про температурну залежність в'язкості η стекол (системи As-S(Se)).

III. Порівняння з експериментом і обговорення результатів

Для досліджень були вибрані стекла систем As(Ge)-S, стекла потрійних складів на розрізах As(Sb)₂S₃-GeS₂, а також – стекла системи Cd-As. Ці системи вибрані з огляду на те, що сполуки, які в них утворюються, характеризуються переважно ковалентним типом зв'язку, а середнє координаційне число Z_{cp} змінюється від 2,1 в подвійних халькогенідних стеклах до $Z_{cp} = 4$ в стеклах системи Cd-As. Тому є можливість відслідкувати залежність досліджуваних параметрів від хімічного складу (просторової розгалуженості структурних одиниць) скла.

З табл. 2 видно, що всі параметри теорії флуктуаційного об'єму (максимальний внутрішній тиск p_{im} , об'єм флуктуаційної мікропорожнини V_h , частка замороженого при температурі склування T_g флуктуаційного вільного об'єму f_g , енергія утворення мікропорожнини E_h) залежать, хоча і незначно, від складу. При цьому, у стеклах, побудованих із гнучких ланцюгів і кілець халькогена (скла в системі As-S з малим вмістом миш'яку), величина f_g менша. У стеклах ж, побудованих із пірамід As(Sb)S_{2/3} та тетраедричних структурних одиниць GeS_{4/2} [14], пов'язаних між собою атомами металу, f_g більша, тобто з ростом вмісту металу в халькогенідних стеклах росте ступінь зв'язності скловидного каркаса або ступінь жорсткості сітки скла, що супроводжується зменшенням коефіцієнта Пуассона μ та об'єму флуктуаційної мікропорожнини V_h . В стеклах системи Cd-As величина f_g найменша, що, очевидно, пояснюється від'ємними значеннями коефіцієнта μ . Об'єм мікропорожнини V_h в досліджуваних стеклах змінюється в залежності від складу скла з $84 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, в стеклах з малим вмістом миш'яку, до $7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ в потрійних стеклах систем та стекел системи Cd-As. Величина об'єму мікропорожнини V_h^1 , обчислена за даними про T_g і N , дещо відрізняється від V_h , отриманої з формули (4). Найбільш суттєва різниця між V_h і V_h^1 спостерігається для стекел As-S з незначним вмістом миш'яку.

Внутрішній тиск p_{im} , обчислений із формули (5) приблизно співпадає з мікротвердістю N в стеклах ($p_{im}/N \sim 1$), що побудовані переважно з пірамід As(Sb)S_{2/3} і тетраедрів GeS_{4/2}, і значно відрізняється від неї в стеклах системи As-S, що пояснюється недостатньою з просторовою розгалуженістю зв'язку між частинками в цих стеклах [1]. Для багатьох стекел поряд з рівністю $p_{im} \cong N$ спостерігається лінійна залежність між p_{im} і T_g [1,15].

Енергія утворення мікропорожнин E_h свідчить, що утворення флуктуаційної мікро-порожнини в досліджуваних стеклах є дрібномасштабний низькоенергетичний процес. Величина E_h від складу змінюється мало. Значення E_h знаходяться в межах $13 \div 23 \text{ кДж/моль}$ ($0,14 \div 0,16 \text{ еВ}$) і близькі за величиною до енергій смуг поглинання в області

$h\nu \leq 0,12 \text{ еВ}$, які були виявлені в стеклах систем Ge-Sb-S-I(Br) [16]. Ці смуги поглинання відповідають за високочастотні коливання атомів сітки досліджуваних стекел. Крім того, величина E_h близька до енергій активації ($2 \div 16 \text{ кДж/моль}$) цілого ансамблю релаксаторів, що були виявлені за низьких температур в спектрах внутрішнього тертя стекел системи As-S на частотах $1 \div 100 \text{ МГц}$ [17].

Згідно з даними [18] структурні зміни переохолоджених рідин в основному зумовлені зміною внутрімолекулярних конфігурацій, зв'язаних з загальмованим внутрішнім обертанням груп, і з суттєвою роллю крутильних коливань. Тому припущення про те, що процеси утворення і міграції флуктуаційних мікропорожнин обумовлені доданням бар'єрів коливно-обертювих переміщень структурних одиниць у кисневмісних скловидних речовинах [1], справедливе і для стекел, каркас яких утворюється ковалентними зв'язками.

У величину V_h вносять вклад як високочастотна складова, зумовлена коливанням і внутрішнім обертанням зв'язків типу As(Sb)-S-As(Sb) і Ge-S-Ge, так і низькочастотна, що зв'язана з конформаційними коливаннями довгих ділянок миш'яково (сурм'яно)-або германієво-сіркових ланцюжків. При введенні металу у халькогенові стекла частина кооперативних процесів подавляється, тобто зникають деякі коливно-обертюві рухи ланцюжків, стабілізуються валентні кути As(Sb)-S-As(Sb), Ge-S-Ge, що призводить до підвищення жорсткості структурної сітки та до зменшення об'єму флуктуаційних мікропорожнини V_h [3,13,15].

Заміна миш'яку (сурми) на германій у потрійних стеклах призводить до зміни об'єму мікропорожнин V_h і їх концентрації n_h у кілька разів. У стеклах системи Cd-As величина V_h і n_h практично не залежить від складу, що узгоджується з літературними даними про наявність в стеклах системи Ge-As(Sb)-S значної кількості областей із зниженою жорсткістю (великою густиною структурних дефектів) та з висновком моделі "м'яких" конфігурацій [19] про незначну роль м'яких конфігурацій у некрystalічних матеріалах з $Z_{cp} = 4$. Згідно [7], саме у м'яких конфігураціях відбуваються локальні деформації квазігратки, пов'язані з утворенням флуктуаційних мікропорожнин і саме в таких "м'яких" мікрообластях ангармонізм коливань повинен бути виражений сильніше, ніж в нормальній сітці або ланцюжку сильних зв'язків. Це і спостерігається у стеклах досліджуваних систем: у стеклах з малим Z_{cp} (As-S) γ_L значно більше, ніж у стеклах системи Cd-As, де $Z_{cp} = 4$ (табл. 1).

Частка флуктуаційного вільного об'єму f_g залежить від об'єму дірки V_h , і від числа мікропустот в одиниці об'єму $n_h = N_h / V$ [6]:

$$f_g = V_h n_h. \quad (9)$$

У свою чергу n_h є функцією величини V_h за рахунок експоненціальної залежності $N_h(V_h)$ (див. формулу 1). Крім цього, умова сталості f_g при температурі склування T_g виконується дуже наближено для стекел даних систем, що можна

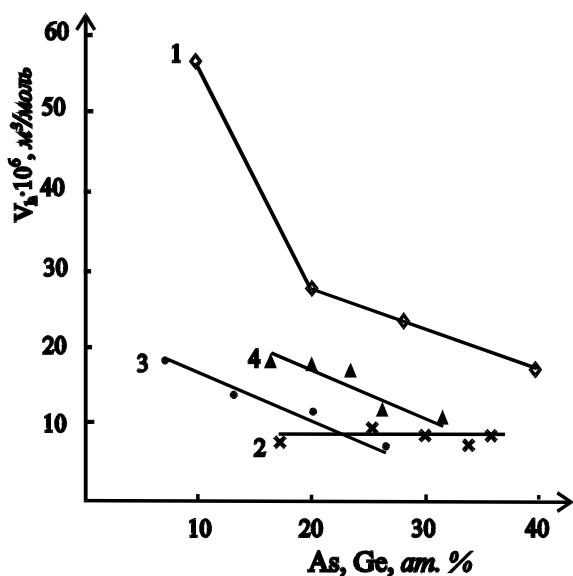


Рис. 1. Залежність величини флукуаційного вільного об'єму V_h від складу скла.
1 – As-S; 2-Ge-S; 3 – Ge-As-S; 4 – Ge-Sb-S.

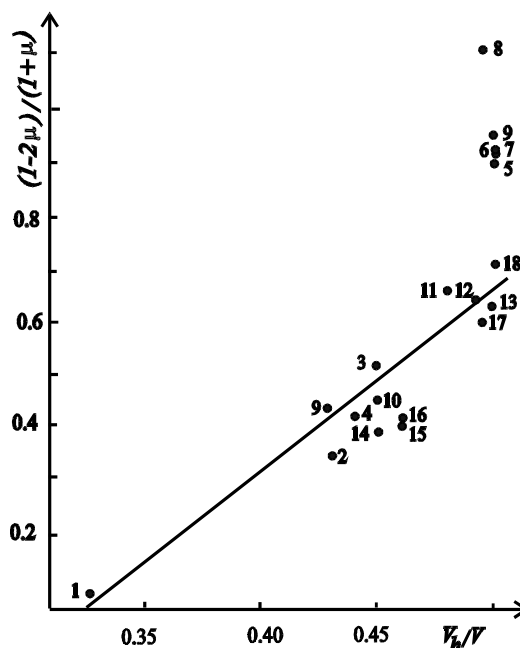


Рис. 2. Залежність $(1-2\mu)/(1+\mu)$ від відносного об'єму флукуаційної мікропорожнини V_h/V для стекл систем As(Ge)-S і As(Sb)-Ge-S (Номери точок відповідають номерам стекл в таблиці 2).

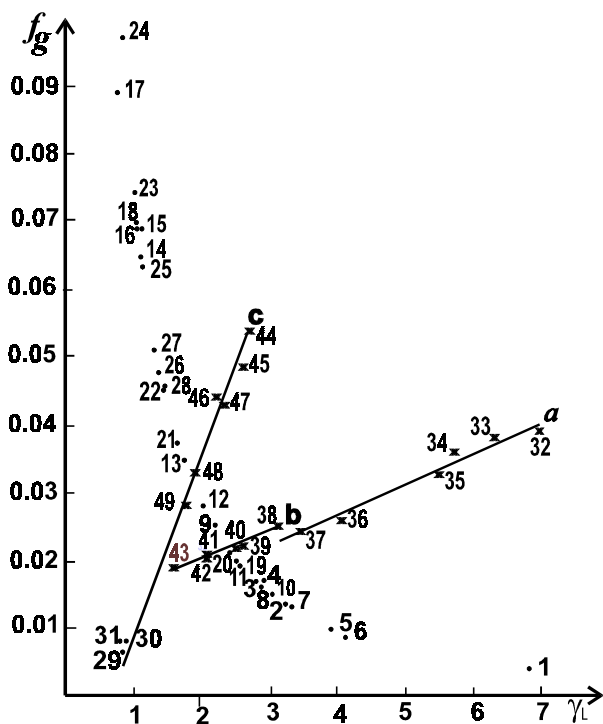


Рис. 3. Залежність частки флукуаційного вільного об'єму f_g від решіткового параметра Грюнайзена γ_L :

1 – $As_{10}S_{90}$; 2 – $As_{20}S_{80}$; 3 – $As_{28}S_{72}$; 4 – $As_{40}S_{60}$;
5 – $As_{05}Se_{95}$; 6 – $As_{10}Se_{90}$; 7 – $As_{20}Se_{80}$; 8 – $As_{30}Se_{70}$;
9 – $As_{40}Se_{60}$; 10 – $As_{50}Se_{50}$; 11 – $Ge_{07}As_{32}S_{61}$;
12 – $Ge_{13}As_{24}S_{63}$; 13 – $Ge_{20}As_{16}S_{64}$; 14 – $Ge_{26}As_{08}S_{66}$;
15 – $Ge_{17}S_{83}$; 16 – $Ge_{30}S_{70}$; 17 – $Ge_{33,3}S_{66,6}$;
18 – $Ge_{36}S_{64}$; 19 – $Ge_{16}Sb_{20}S_{64}$; 20 – $Ge_{20}Sb_{16}S_{64}$;
21 – $Ge_{26}Sb_{08}S_{66}$; 22 – $Ge_{32}Sb_{02}S_{66}$; 23 – $Sb_{39}O_{58}Cl_3$;
24 – $Sb_{39}O_{55}Cl_6$; 25 – $Sb_{39}O_{58}Br_3$; 26 – $Sb_{39}O_{55}Br_6$;
27 – $Sb_{39}O_{58}I_3$; 28 – $Sb_{39}O_{55}I_6$; 29 – $Cd_{40}As_{60}$;
30 – $Cd_{33,3}As_{66,7}$; 31 – $Cd_{30}As_{70}$; 32 – поліакрилат;
33 – полівінілацетат; 34 – полівінілхлорид; 35 – полістирол;
36 – полібутадієн; 37 – поліізопрен;
38 – $Cs_2O_3B_2O_3$; 39 – телевізійний екран 8209;
40 – телевізійна трубка 8198; 41 – $Li_2O_3B_2O_3$;
42 – скло "Керан" 8558; 43 – $Li_2B_2O_3$; 44 – важкий флінт SF64;
45 – флінтглас F51; 46 – важкий флінт SF16;
47 – флінтглас F2; 48 – скло для спаїв з коваром 8250;
49 – скло "Дуран-50" 8330.

Примітка. Використані дані публікацій [3] (1-14); [20] (23-28); [21] (32-49).

пояснити розглянувши формулу (4). Відношення kT_g/E зв'язано із середньоквадратичним зміщенням кінетичної одиниці (одномірного гармонічного осцилятора) $\langle \Delta r_m^2 \rangle = kT_g a_0$, а оскільки коефіцієнт квазіпружної сили a_0 безпосередньо виражається через модуль пружності $E = a_0/r_0$, то $kT_g/E = r_0 \langle \Delta r_m^2 \rangle$ [6]. При цьому і критичний середньоквадратичний зсув кінетичної одиниці $\langle \Delta r_m^2 \rangle$, і об'ємна концентрація збуджених кінетичних одиниць n_h у різних скловидних системах може бути різною.

З погляду розглядуваної моделі, це означає, що об'ємна концентрація мікропорожнин n_h , заморожених при температурі склування T_g , залежить від вмісту атомів металу в цих стеклах, а граничні середньоквадратичні зміщення кінетичних одиниць ($\langle \Delta r_m^2 \rangle \sim V_h$) зменшуються з ростом кількості атомів металу в низькокоординуваних халькогенідах (рис. 1) внаслідок зростання жорсткості каркасу сітки скла.

Внаслідок значного зміщення кінетичної одиниці з рівноважного положення, при якому порушується лінійна залежність квазіпружної сили від зміщення

$F_m(X)$, об'єм флуктуаційної дірки є функцією решіткового параметра Грюнайзена $V_h = V_h(\gamma_L)$ [6]:

$$\frac{V_h}{v} = \frac{\ln(1/f_g)}{3} \frac{1}{\gamma_L} \quad (10)$$

Для розрахунку γ_L скористаємося формулою [6].

$$\gamma_L = \frac{2 \ln(1/f_g)}{9} \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right) \quad (11)$$

Якщо підставити (11) в формулу (10) отримаємо залежність відношення $(1-2\mu)/(1+\mu)$ від відносного об'єму флуктуаційної мікропорожнини V_h/v стекел і аморфних полімерів. Як видно з рис. 2 відношення $(1-2\mu)/(1+\mu)$ пропорційне відносному об'єму флуктуаційної мікропорожнини V_h/v для подвійних і потрійних халькогенідних стекел в системах As(Ge)-S, As(Sb)₂S₃-GeS₂. З іншого боку відомо [1], що відношення $(1-2\mu)/6(1+\mu)$ рівне відношенню мікротвердості до модуля пружності Н/Е. При цьому відношення Н/Е розглядається як пластична деформація, яка є причиною утворення флуктуаційної мікропорожнини, зумовленої граничним середньоквадратичним зміщенням кінетичної одиниці із рівноважного положення $\langle \Delta r_m^2 \rangle$ [6]. Із чого випливає зв'язок частки флуктуаційного об'єму f_g з $\langle \Delta r_m^2 \rangle$, так як $f_g = f(V_h)$.

Із формули (10) випливає, що чим сильніше виражений ангармонізм, тим за меншої деформації V_h/v досягається максимум сили міжатомної взаємодії (табл. 2), тим менша відносна гранична деформація "розриву зв'язку" між частинками $\epsilon = 1/(6\gamma_L)$, тим більше критичне зміщення частинки $(V_h)^{1/3}$.

Розглянемо взаємозв'язок між часткою флуктуаційного вільного об'єму f_g , обчисленого за даними про коефіцієнт Пуассона μ , і гратковим параметром Грюнайзена γ_L (рис. 3). Залежність f_g від нелінійності сили взаємодії між кінетичними одиницями в стеклах, сітка яких утворюється переважно ковалентними зв'язками, відрізняється від тієї, яка проявляється в кисневмісних стеклах та полімерах (з ростом γ_L частка вільного об'єму f_g збільшується, а V_h зменшується [21]), що, очевидно, пояснюється особливостями будови каркасу сітки халькогенідних стекел. Якщо у низькокоординованих халькогенідних стекел значення f_g коливається в межах 0,004-0,017, то відношення f_g/γ_L виявляється практично сталим (табл. 2) ($f_g/\gamma_L = 0,001-0,006$). Ці значення близькі до значень f_g/γ_L в аморфних полімерах ($f_g/\gamma_L = 0,006$ [6]). У висококоординованих халькогенідах та стеклах системи Cd-As відношення f_g/γ_L набирає вищих значень і теж залишається сталим в межах однієї системи.

Таким чином, не дивлячись на те, що значення f_g для різних систем змінюється, ці зміни можуть бути пояснені певними структурними відмінностями скловидних систем при зміні їх складів. Цим пояснюється і наближеність відомих правил в області склування, так як вони визначаються величиною f_g (наприклад, правило Симхи-Бойєра і т. ін.) [1,6].

Із всього вище сказаного випливає, що поряд з

ангармонізмом величини f_g і V_h залежать і від інших факторів, в нашому випадку це середнє координаційне число Z_{cp} , що описує степінь зв'язності структурно-хімічного каркаса некрystalічних матеріалів [22]. В стеклах Ge-As(Sb)-S Z_{cp} змінюється з ростом вмісту миш'яку і германію від 2 до 4. При цьому структура середнього порядку (на декілька міжатомних віддалей) змінюється від ланцюжкової до шаруватої і далі до просторово зв'язаної. Перехід від низькорозмірного структурно-хімічного каркаса з переважно молекулярним характером зв'язку до тримірнов'язаного каркаса з міцними ковалентними зв'язками (топологічний перехід [23]) реалізується в точці $Z_{cp} = Z_c$.

В [23] було показано, що пружність В стекел у системах Ge-As(Sb)-S аж до значень $Z_{cp} \cong 2,4-2,6$ не терпить суттєвих (немонотонних) змін, а при $Z_{cp} \geq 2,5$ – різко зростає. Така поведінка пружності якісно узгоджується з закономірностями формування пружного відгуку некрystalічних матеріалів, що описуються співвідношенням:

$$B \cong (Z - Z_c)^t, \quad (13)$$

де Z_c – поріг перколяції; t – критичний індекс [24].

Як видно з формули (4) величина флуктуаційного вільного об'єму V_h , а в силу $f_g = f(V_h)$ і f_g , визначається модулем об'ємного стиску В ($E = 3(1-2\mu)B$), тому слід очікувати, що і параметри теорії вільного об'єму f_g і V_h матимуть подібну залежність від Z_{cp} ($(Z_{cp} - Z_c)^t = kT_g/(f_g V_h)$). З ростом Z_{cp} величина f_g також збільшується, а по досягненні середньої координації $Z_{cp} = 2,4$ спостерігається різкий ріст частки флуктуаційного вільного об'єму. Критичний індекс експериментальної залежності f_g від $(Z - Z_c)$ дорівнює 1,7 (рис. 4). Отже, стекла зі значеннями середньої координації $Z_{cp} \leq Z_c$ характеризуються слабкою залежністю пружності від складу (табл. 1), а у некрystalічних матеріалах з

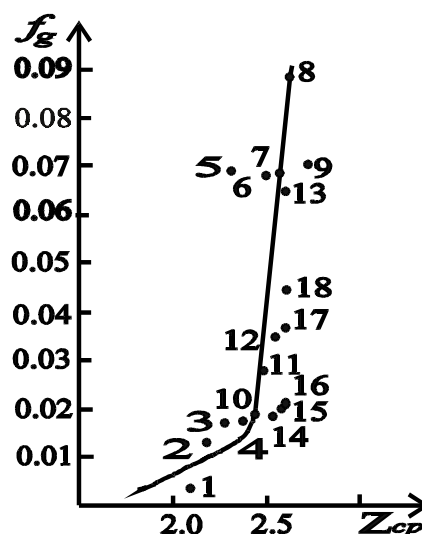


Рис. 4. Залежність частки флуктуаційного вільного об'єму f_g від середнього координаційного числа Z_{cp} . (Номери стекел відповідають складам в таблиці 1).

$Z_{cp} \geq Z_c$ пружність різко виростає (у стеклах Cd-As $B = 18,5$ ГПа), вони стають малочутливими до зовнішніх впливів, про що свідчить залежність коефіцієнта акустичної якості M_2 і оптичного коефіцієнта напруги BI (ОКН) від Z_{cp} [25,26]), оскільки M_2 і BI є похідні показника заломлення по тиску. Найменша зміна BI із збільшенням вмісту Cd спостерігається у стеклах Cd-As (від -7 до -10 ТПа [4]).

Скінченність розміру упорядкування у некристалічних матеріалах з тригональним локальним оточенням, яка викликана обмеженістю масштабу кореляційних ефектів, призводить до суттєвих відхилень від передбаченої в рамках теорії протікання критичної поведінки пружності таких матеріалів в області порога перколяції Z_c [27]. Однією з причин цього відхилення є значний ріст ролі хімічного розупорядкування при отриманні матеріалів з великими значеннями середньої координації (перенапружені стекла [22]). До $Z_{cp} < Z_c$ в некристалічній системі відбувається генерація жорстких областей, а далі, внаслідок процесів агрегації, вони створюють сітку, яка стає неперервною при $Z_{cp} > Z_c$.

Утворення неперервного структурно-хімічного каркасу в стеклах систем Ge-As(Sb)-S призводить до утворення протяжних ділянок із значним ступенем дефектності. Сітка протяжних лінійних дефектів має фрактонні властивості на певній віддалі ($\leq 30 \text{ \AA}$) [9]. Оцінка фрактонної спектральної розмірності із низькочастотних КР спектрів у стеклах системи As-S показує, що з ростом вмісту миш'яку, величина d зменшується (від 1,8 до 1,5). Така поведінка d корелює із зменшенням інтенсивності низькочастотного максимуму в стеклах системи As-S [28]. Згідно з [29] значення $d \approx 1$ властиве більшості лінійних нерозгалужених полімерів. Про лінійність структури халькогенідних стеклок свідчать і результати досліджень параметрів теорії вільного об'єму [3,20].

Якщо об'єм мікропорожнини V_h трактувати як низькоенергетичні квазілокальні коливні збудження, які проявляються в КР спектрах у вигляді низькочастотного бозонного піка ω_{max} [19], то лінійний розмір мікропорожнини $V_h^{1/3}$ може служити певним аналогом радіуса кореляції структури рідин і стеклок R_c [10]. Відношення V_m/ω_{max} , так як і V_h , залишається сталим в широкому інтервалі температур. Для As_2S_3 R_c ($2 R_c = 12,3 \text{ \AA}$) дещо більший за величину $V_h^{1/3}$ ($2 V_h^{1/3} = 6,16 \text{ \AA}$).

Спостерігається також і передбачена в роботі [19] кореляція ентальпії утворення мікропорожнини

$H_h = E_h + V_h p$ (при $p = 1$ атм. $H_h \cong E_h$) з частотою максимуму бозонного піка ω_{max} : $E_h = C \hbar \omega_{max}$, де C – коефіцієнт пропорційності. Для стеклок системи As-S C змінюється в від 57 до 50, зменшуючись з ростом вмісту миш'яку в зразку [3].

IV. Висновки

Таким чином, параметри теорії вільного об'єму f_g , E_h , V_h , p_m стеклок в системах Ge-As(Sb)-S і Cd-As суттєво залежать від типу і кількості структурних одиниць, з яких побудовані стекла. Найбільш суттєві зміни досліджуваних величин спостерігаються в стеклах системи As-S в міру зростання вмісту миш'яку, що пояснюється збільшенням ступеня зв'язності структурно-хімічного каркаса сітки скла.

На параметри f_g і V_h істотно впливає нелінійність сил взаємодії між кінетичними одиницями. Своєрідна будова сітки в стеклах зумовлює інше, відмінне від того, яке спостерігається в кисневмісних стеклах, співвідношення між часткою флукуаційного вільного об'єму f_g і ґратковим параметром Грюнайзена γ_L .

Прослідковується певний зв'язок пружних сталих та параметрів теорії флукуаційного вільного об'єму з величиною середнього координаційного числа. Перенапружені стекла характеризуються високою пружністю (B , E), значною об'ємною деформацією сітки в процесі утворення мікропорожнин та сталими величинами параметрів теорії флукуаційного об'єму. Це підтверджує наявність топологічного переходу в системах $As(Sb)_2S_3-GeS_2$ при $Z_{cp} = 2,4-2,5$.

Порівнюються величини параметрів теорії флукуаційного вільного об'єму з характеристиками бозонного піка в спектрах комбінаційного розсіювання світла.

Автори вдячні професору Д.С. Сандитову за допомогу в обговоренні результатів.

Мельниченко Т.Д. – аспірант Ужгородського Національного університету;

Різак В.М. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри;

Мельниченко Т.М. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Феделеш В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент Ужгородського Національного університету.

- [1] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартев. *Физические свойства неупорядоченных структур*. Изд. Наука. Сиб. отд., Новосибирск (1982).
- [2] Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов. *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров*. Наука, Новосибирск (1994).
- [3] Т.Н. Мельниченко, В.И. Феделеш, И.М. Юркин, Т.Д. Мельниченко. Применение концепции свободного объема к стеклам системы Ge-As-S // *Физ. и хим. стекла*, **28**(1), сс. 39-49 (2002).

- [4] Т.Н. Мельниченко, О.В. Петрушова. Акустооптические и упругие свойства стекол в системе кадмий-мышьяк // *Неорган. материалы*, **33**(3), сс. 280-284 (1997).
- [5] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенев. Применение теории свободного объема к стеклообразующим расплавам и стеклам // *Физ. и хим. стекла*, **1**(5), сс. 414-419 (1975).
- [6] Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев. Новый подход к интерпретации свободного флуктуационного объема аморфных полимеров и стекол // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.*, **41**(6), сс. 1-24 (1999).
- [7] М.И. Клиnger. Аномальные динамические (низкотемпературные) и электронные свойства стекол // *Физ. и хим. стекла*, **15**(3), сс. 372-396 (1989).
- [8] Д.С. Сандитов, Г.В. Козлов, Б.Д. Сандитов. Дырочно-кластерная модель пластической деформации стеклообразных твердых тел // *Физ. и хим. стекла*, **24**(4), сс. 417-430 (1998).
- [9] R. Orbach. Dynamics of fractal networks // *Science*, **231**(2), pp. 815-819 (1986).
- [10] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, A.P. Sokolov. Investigation of structural correlations in discreted materials by Raman scattering measurements // *J. Non-Crystalline Solids*, **90**, pp. 485-488 (1987).
- [11] J. Malek. The glass transition and crystallization of germanium-sulphur glassis // *J. Non-Crystalline Solids*, **107**, pp. 323-327 (1979).
- [12] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Мир, М. (1986).
- [13] Т.Д. Мельниченко. Визначення частки флуктуаційного вільного об'єму в стеклах систем As-S(Se) // *Вісник Ужгородського університету. Серія фізика*, **10**, сс. 74-78 (2001).
- [14] Ю.Г. Полтавцев. *Структура полупроводниковых расплавов*. Металлургия, М. (1984).
- [15] Т.М. Мельниченко, В.І. Феделеш, І.М. Юркін, Т.Д. Мельниченко, В.М. Різак. Внутрішній тиск, мікротвердість та межа плинності халькогенідних стекл // *Фіз. і хім. твердого тіла*, **2**(3), сс. 292-298 (2002).
- [16] П.П. Пуга. *Оптические свойства стекол системы Ge-Sb-S-I(Br)*. Сб. Сложные полупроводники (Получение, свойства, применение) Ужгород, сс. 74-82 (1981).
- [17] В.И. Феделеш, И.М. Юркин, В.Ф. Стефанович, П.И. Бабидорич, И.Д. Туряница, В.Ю. Сливка. Низкочастотные колебательные состояния стекол в системе $Ge_x(As_2S_3)_{1-x}$ // *Всесоюзная конференция по спектроскопии комбинационного рассеяния света*. Тезисы докладов, Ужгород, 12-16 октября 1989 г. Ужгород, сс. 162-163 (1989).
- [18] С.В. Немилев. Энтропия структурного беспорядка низкомолекулярных органических жидкостей, стекол и стеклообразующих кристаллов и ее связь со строением молекул // *Физ и хим. стекла*, **3**(5), сс. 423-433 (1977).
- [19] Д.С. Сандитов. Ангармонизм колебаний квазирешетки и модель флуктуационных дырок в стеклообразных твердых телах и их расплавах // *Физ. и хим. стекла*, **17**(4), сс. 535-543 (1991).
- [20] Т.Н. Мельниченко, Я.П. Куценко, В.И. Феделеш, И.М. Юркин, Т.Д. Мельниченко. Связь температуры стеклования и коэффициента теплового расширения с коэффициентом Пуассона стекол с системах $A^V-B^{VI}-C^{VII}$ // *Физ. и хим. стекла*, **27**(4), сс. 449-458 (2001).
- [21] M. Coenen. Sprung im Ausdehnungskoeffizienten und Leerstellenkonzentration bei T von glasien Systemen // *Glastechn. Ber.*, **50**(4), pp. 74-78 (1977).
- [22] J.C. Phillips. Topology of Covalent Non-Crystalline Solids I: Short-Range Order in Chalcogenide Alloys // *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, p. 153 (1979).
- [23] И.М. Юркин. *Упругие и фотоупругие свойства некристаллических материалов в системах*: Автореф. канд. дис. Ужгород. 16 с. (1990).
- [24] M.F. Thorpe. Continuous deformations n random networks // *J. Non-cryst. Solids*, **57**(3), pp. 355-370 (1983)
- [25] В.И. Феделеш, Ю.Ю. Рубиш, Т.Н. Мельниченко, И.М. Юркин. Оптический коэффициент напряжения стекол Ge-As-S // В кн.: *III Всесоюзная конференция "Неорганические стеклоподобные материалы и пленки на их основе в микроэлектронике"*, М 65 с. (1983).
- [26] И.М. Юркин, Д.П. Мельниченко, И.Д. Туряница, Т.Н. Мельниченко. Определение акустооптических параметров стекол системы Ge-As-S-I методом планирования на симплекс // *Квантовая электроника*, в. **36**, сс. 78-81 (1989).
- [27] И.М. Юркин, И.Д. Туряница, В.И. Феделеш. Перколяция жесткости в халькогенидных стеклах // *Укр. физ. журнал*, **34**(2), сс. 289-291 (1989).
- [28] Т.М. Mel'nichenko, T.D. Mel'nichenko, V.M. Mitsa, I.I. Rossola, M.I. Talapkanich. The Di mensions and dimensionalies of fractals and free volume in As-S glasses // *XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy. Prague. Czech. Republic. Book of Abstracts. ICT Press. Prague*. E44. 255 p. (1998).
- [29] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, A.P. Socolov. Light scattering by fractons in polimers // *Chem. Phys. Lett.*, **143**(1), pp. 111-114 (1988).

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

The Parameters of Free Volume Theory in Ge-As(Sb)-S and Cd-As Semiconductor Glasses

Uzhgorod National University,

54, Voloshin Str., Uzhgorod, 88015, Ukraine, E-mail : ipk@univ.uzhgorod.ua

By the data of elastic constants the parameters of fluctuation free volume theory (maximum internal pressure p_{im} , volume of fluctuation micro cavity V_h , share of fluctuation free volume f_g , microcavity formation energy E_h) for Ge-As(Sb)-S and Cd-As glasses. Dependence of elastic constants and parameters of fluctuation free volume theory on the interaction – force non-linearity between kinetic units and value of mean coordination number Z in researched glasses are considered. We notify on the connection between the parameters of fluctuation free volume theory and characteristics of Boson maximum in Raman spectra.