

В.В. Цигика<sup>1</sup>, І.І. Чичура<sup>1</sup>, В.М. Рубіш<sup>2</sup>, Р.О. Мешко<sup>1</sup>

## Термічне розширення аморфних халькогенідних матеріалів в околі температури склування

<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, Україна, [volodymyr.tsyhyka@uzhnu.edu.ua](mailto:volodymyr.tsyhyka@uzhnu.edu.ua)  
<sup>2</sup>Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, м. Ужгород, Україна

Досліджено закономірності теплового розширення халькогенідних скловидних матеріалів в інтервалі температур від кімнатної до початку деформації зразків під дією вимірного зусилля комірки дилатометра. Вище температури склування коефіцієнт лінійного термічного розширення стабілізованих зразків стрибкоподібно зростає. Для загартованих стекол хід температурних залежностей відносного видовження зразків суттєво залежить від їх термічної передісторії і носить складний характер. Згідно дилатометричних вимірювань визначено характеристичні температури інтервалу склування, здійснено якісну оцінку структурних змін в залежності від температурно-часових режимів синтезу і відпалу халькогенідних стекол.

**Ключові слова:** халькогенідне скло, температура склування, теплове розширення, структурна релаксація.

Подано до редакції 8.01.2024; прийнято до друку 13.05.2024.

### Вступ

Як відомо, скловидні матеріали представляють собою метастабільні переохолоджені розплави, в яких з часом відбуваються зміни структури, а, отже, і фізичних властивостей, які мають релаксаційний характер [1- 8]. Ця метастабільність обумовлює, зокрема, і можливість цілеспрямованої варіації властивостей скла в залежності від температурно-часових режимів синтезу і охолодження розплаву.

Основною метою даної роботи було вивчення особливостей структурної релаксації скловидних матеріалів в температурному інтервалі склування. В публікації розглянуто халькогенідні стекла, які характеризуються різною здатністю до склоутворення, є низькоплавкими і тому представляють зручний об'єкт для дослідження структурних змін в околі температури силювання  $T_g$ . Окрім того, дані матеріали перспективні для застосування в оптоелектроніці та інших галузях [2], тому вивчення питань стабільності їх фізичних властивостей має практичне значення.

### I. Методика експерименту

Дослідження термічного розширення здійснювали для стекол бінарного складу  $As_2S_3$ , а також для зразків четверної системи Ge-As-S-I(Br). В якості факторів впливу на фізичні властивості зразків однакового хімічного складу застосовано зміну максимальної температури синтезу, швидкостей охолодження розплаву та температурних режимів відпалу.

Синтез стекол здійснювали із відповідних елементарних компонент у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура, при якій ще можна проводити синтез у кварцових контейнерах, складала 1320 К. Наважки вихідних компонентів знаходились в межах  $10 \div 20$  г. Зразки для дилатометричних вимірів вирізали із синтезованих злидків, шліфували у формі паралелепіпеда висотою  $10 \div 12$  мм і площею протилежних граней  $2 \times 2$  мм<sup>2</sup>.

Виміри температурних залежностей відносного видовження  $\Delta l/l(T)$  здійснювали на кварцовому дилатометрі з ємнісним датчиком виносного типу. Особливістю даного автоматизованого приладу є

незначне вимірне зусилля на зразок (не більше 0,3 Н), що дозволяло проводити виміри при температурах вище  $T_g$ , а також можливість одночасного запису залежності температури від часу і видовження зразка від температури. Особливості побудови основних складових дилатометра – ємнісного перетворювача і регулятора температури – наведено нижче, а більш детально розглянуто в [9, 10].

В якості ємнісного датчика застосовано плоский конденсатор в складі рухомої і нерухомої пластини. Мінімальну відстань між обкладинками, отже, і початкову ємність  $C_0$ , задає тонкий шар слюди з діелектричною проникністю  $\epsilon = 8$ . Осьовий переріз дилатометра наведено на рис. 1.

В тонкостінний циліндричний кварцовий корпус 9, в стінці якого є отвір для зміни зразків, встановлюють зразок 13, що опирається на кварцовий шток 7 з рухомим електродом 3. Вибір плавленого кварцу в якості матеріалу вимірної комірки обумовлений, насамперед, тим, що його коефіцієнт лінійного термічного розширення майже на порядок менше, ніж у досліджуваних зразків. Пружина 2, що спирається на нижній кінець штока, визначає вимірний тиск на зразок.

Конструктивною особливістю тримача 6 нерухомого електроду 5 є можливість його вільного переміщення по направляючих (на рисунку не вказані) під час заміни досліджуваних зразків. Це дозволяє встановлювати практично ідентичну ємність  $C_0$  для зразків різної довжини.

Передбачено також можливість застосування замість пружини 2 пружинної вимірної головки (мікрометра), що дає можливість здійснювати калібрування залежностей зміни ємності  $\Delta C$  від видовження зразка  $\Delta x$ .

При видовженні зразка отримаємо конденсатор з двошаровим діелектриком (слюда, повітря). Схема заміщення такої конструкції представляє собою послідовне сполучення двох конденсаторів. Еквівалентну ємність визначимо згідно співвідношення:

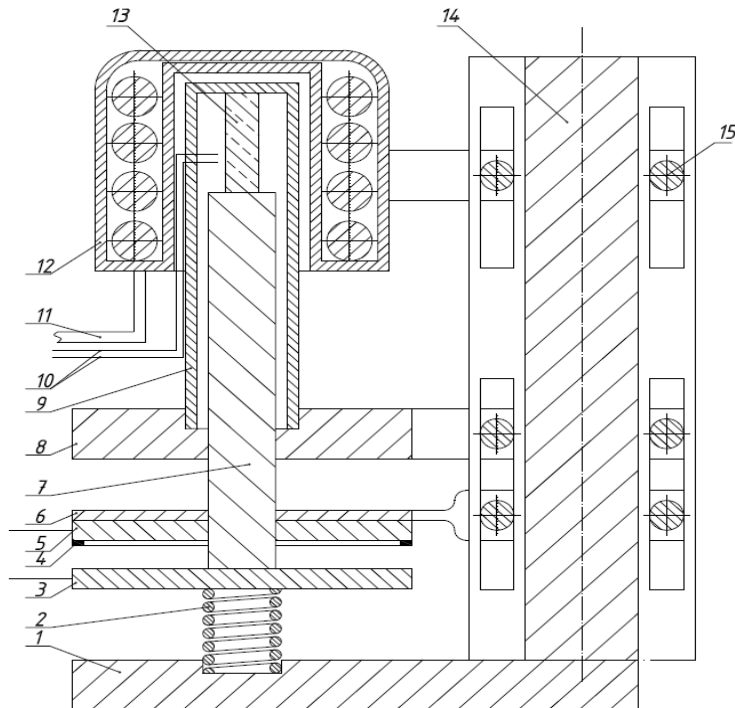
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_x}$$

де  $C_0 = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{\delta_0}$ , а  $C_x = \epsilon_0 \frac{S}{x}$ .

Отже,  $C = \frac{\epsilon_0 S}{\delta_0 / \epsilon + x}$ , де  $\epsilon$  – діелектрична проникність слюди,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – діелектрична стала,  $\delta_0$  – початкова відстань між обкладинками,  $x$  – видовження зразка.

Таким чином, розглянута конструкція ємнісного перетворювача лінійного переміщення дозволяє встановлювати початкову ємність  $C_0$  при заміні зразків, що дає можливість мінімізації вимірного зусилля на зразок і забезпечує калібрування залежностей  $\Delta C(x)$ .

Нагрівання здійснювали регулятором температури, який реалізує пропорційно-інтегрально-диференціальний закон регулювання. Оскільки системи високоточного регулювання температури застосовуються в багатьох галузях промисловості і, особливо, в наукових дослідженнях, розроблена широка номенклатура пристроїв регулювання температури [10, 11]. Для прецизійного регулювання, тобто, мінімізації впливу перехідних процесів, точності відслідковування заданого температурного режиму, потрібне ретельне налаштування передаточної функції  $W(p)$  регулятора (де  $p$  – оператор перетворення Лапласа), яке здійснюють шляхом



**Рис. 1.** Переріз дилатометра: 1 – опорне дно, 2 – пружина, 3 – рухомий електрод, 4 – слюдяна прокладка, 5 – нерухомий електрод, 6 – тримач нерухомого електроду, 7 – кварцовий шток, 8 – рухома опора корпусу, 9 – корпус, 10 – вивід на термопару, 11 – кабель, 12 – нагрівач, 13 – зразок, 14 – опорний вал, 15 – кріпильний болт.

підбору відповідних коефіцієнтів, залежних від багатьох факторів, зокрема, від заданої температури.

Спростити процес налаштування функції  $W(p)$  дозволяє застосування обчислювальних систем, в яких мікропроцесор виконує функції як порівнюючого так і коректуючого елемента на основі інформації про стан об'єкта, яку отримує по каналах зворотного зв'язку, і здійснює автоматичне регулювання нагрівання згідно заданої програми.

При очевидних перевагах мікропроцесорної системи виникає проблема розробки і відладки відповідного програмного забезпечення, що часто представляє складну задачу. В той же час, в багатьох наукових дослідженнях, наприклад, в диференціально-термічному аналізі, дилатометрії потрібно здійснювати регулювання температури малоінерційних нагрівників за лінійним законом нагрівання із швидкостями, які складають, як правило, долі і одиниці градусів за хвилину [7]. В цьому випадку відпадає необхідність застосування складних стосовно програмного забезпечення мікропроцесорних систем.

Більшість універсальних терморегуляторів реалізують режим стабілізації заданої температури [11]. В даному дилатометрі застосовано цифровий пристрій, який розширює функціональні можливості таких регуляторів і забезпечує можливість реалізації лінійного нагрівання і охолодження з різними швидкостями. Він представляє собою генератор лінійно-змінної напруги (ГЛЗН) з керованим часом розгортки вихідного сигналу, який застосовано в якості джерела живлення задаючого пристрою терморегулятора. Функціональна схема ГЛЗН включає генератор тактових імпульсів, подільник частоти, реверсивний двійковий лічильник, цифро-аналоговий перетворювач та формувач коду задання коефіцієнту ділення тактової частоти. Вихідна напруга ГЛЗН поступає на вхід задаючого пристрою прецизійного регулятора температури. Частота імпульсів, які поступають на вхід лічильника, визначає програму регулювання температури. Напрямок відліку (додавання, віднімання) визначає режим нагрівання чи охолодження. При блокуванні проходження тактових імпульсів відбувається стабілізація заданої температури.

Отже, на входи регулятора температури поступають два сигнали – один із задаючого пристрою даного регулятора, інший – із терморпарі, робочий спай якої знаходиться поблизу витка обмотки нагрівання електропечі. Величина розбалансу цих двох напруг визначає величину струму обмотки нагрівача. Розглянута система автоматичного регулювання в складі прецизійного регулятора температури і ГЛЗН забезпечує лінійне нагрівання і охолодження зі швидкостями в межах  $0,1 \div 10$  град/хв., а також стабілізацію заданої температури.

## II. Експериментальні результати

Дилатометричні дослідження показали, що характер залежностей  $\Delta l/l(T)$ , де  $\Delta l$  – абсолютне

видовження,  $l$  – початкова довжина зразка, виявляє ряд загальних закономірностей, які залежать від температурної передісторії і кристалізаційної здатності стекло. Критерієм останньої може бути збереження скловидного стану після тривалого відпалу і, навпаки, кристалізація при малих швидкостях нагрівання, зокрема, в процесі диференціально-термічного аналізу (ДТА). Ілюстративний матеріал в даній роботі наведено для зразків, загартованих від температури синтезу та відпалених при температурах, близьких до  $T_g$ .

На рис.2 в якості прикладу наведено типові температурні залежності відносного видовження відпалених стекло системи Ge-As-S-Br по розрізу  $(\text{GeS}_2)_x(\text{AsSBr})_{100-x}$ . Видовження всіх зразків має практично лінійний характер в області температур від  $300^\circ\text{K}$  до температури силювання  $T_g$ . При температурах вище  $T_g$  відбувається стрибкоподібне збільшення коефіцієнта лінійного термічного розширення (КЛТР)  $\alpha = \Delta l / (l \cdot \Delta T)$ , а згодом пластична деформація зразків під дією вимірного зусилля даної дилатометричної комірки.

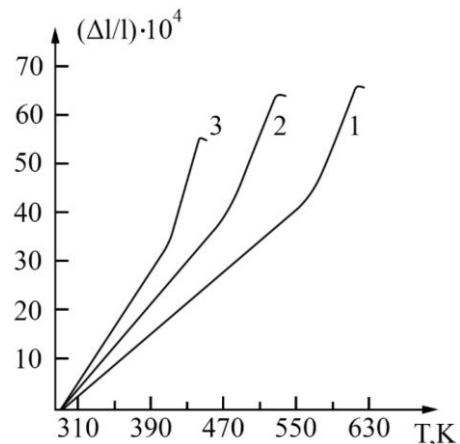
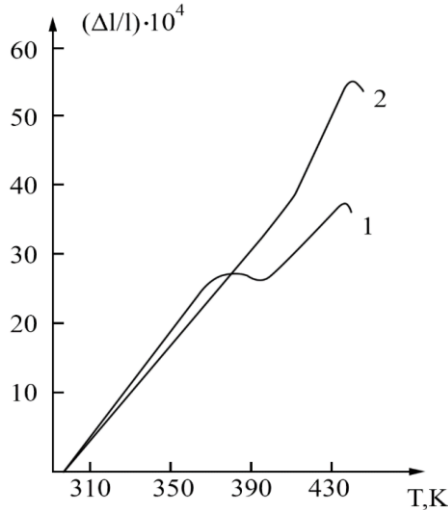


Рис. 2. Температурні залежності відносного видовження відпалених стекло  $(\text{GeS}_2)_x(\text{AsSBr})_{100-x}$ :  
1 –  $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{AsSBr})_{20}$ ; 2 –  $(\text{GeS}_2)_{60}(\text{AsSBr})_{40}$ ;  
3 –  $(\text{GeS}_2)_{40}(\text{AsSBr})_{60}$ .

Для загартованих чи недостатньо відпалених стекло відбувається різке зменшення відносного видовження вже при температурах  $\sim (0,65 \div 0,85) \cdot T_g$ . При швидкостях лінійного нагрівання зразків порядку  $q = 1,0$  град/хв в ряді випадків мало місце зменшення їх відносного видовження в процесі нагрівання (рис. 3).

Інтерпретація температурних залежностей  $\Delta l/l$  можлива в рамках релаксаційної моделі склування, яка оперує, зокрема, поняттям структурної температури  $T_s$ , яка є температурою метастабільного розплаву, структура якого зафіксована в даному склі [1]. Згідно з цим підходом, зменшення видовження загартованих стекло відбувається внаслідок релаксаційних процесів стабілізації структури при умові, що час релаксації  $\tau$  співрозмірний з часом спостереження. У процесі охолодження розплаву утворюється неперервний спектр метастабільних структур, стабілізація яких визначається відповідним неперервним спектром часів релаксації [1]. Релаксація

є термічно активованим процесом, а  $\tau$  пропорційний в'язкості скла  $\eta$  [2]. Оскільки структурні зміни на температурних залежностях відносного видовження стекл системи Ge-As-S-Br ідентифікуються при температурах  $\sim (0,65 \div 0,85) \cdot T_g$  (гартування) та  $T_g$  (відпал), слід припустити, що при даних температурах співпадають значення як енергії активації релаксаційних процесів, так і в'язкості зразків з різною термічною передісторією.



**Рис. 3.** Теплове розширення скла складу  $(\text{GeS}_2)_{40}(\text{AsSBr})_{60}$ : 1 – зразок охолоджено від температури синтезу 1120 K в режимі гартування; 2 – відпалений зразок.

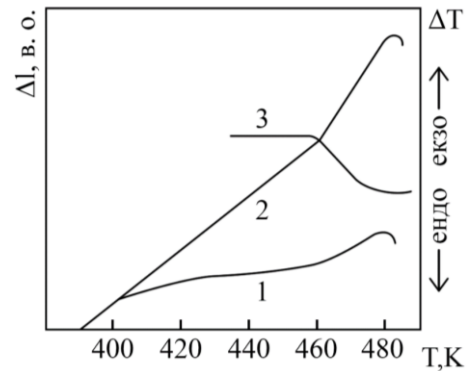
Температуру склування слід розглядати як мінімальну структурну температуру  $T_{smi}$ , яку експериментально можна визначити для стабілізованих (тобто, відпалених) стекл. Температура  $T_a = k \cdot T_g$ , де коефіцієнт  $k < 1$ , при якій в'язкість  $\eta$  загартованого зразка зменшується до значення, коли релаксаційні процеси структурних змін активуються в тій же ступені, як це відбувається для відпалених зразків при нагріванні до температури силювання  $T_g$ , є нижньою границею інтервалу склування, що може бути ідентифікована, зокрема, на залежностях  $\Delta l/l(T)$ . Зауважимо, що в багатьох публікаціях в якості нижньої границі інтервалу склування приймають параметр  $T_g$  [3], що некоректно для стекл, синтезованих в режимі високих швидкостей охолодження розплаву, оскільки для загартованих стекл температура активації процесів стабілізації структури  $T_a < T_g$  і залежить від досягнутого ступеня метастабільності.

Для скловидних зразків, які можуть бути одержані тільки в режимі гартування, процеси стабілізації структури в області склування мають тенденцію до впорядкування, а структурна температура  $T_s$  зменшується. Внаслідок структурної релаксації, при нагріванні таких зразків можливе зменшення їх питомого об'єму. На залежностях  $\Delta l/l(T)$  це проявляється у вигляді зменшення відносного видовження зразків при збільшенні температури (рис. 3).

Для стекл різних складів було проведено дослідження впливу максимальної температури

синтезу і швидкості охолодження розплаву на термічне розширення. Зокрема, стекла систем As-S, Ge-As-S-Br охолоджували від температур в діапазоні від 870 K до 1320 K у різних режимах. Для зразків ідентичного хімічного складу було одержано різні величини КЛТР, однак наступна термообробка в інтервалі склування визначала характер кривих  $\Delta l/l(T)$ .

Представляє інтерес співставлення результатів дилатометричних вимірювань характеристикних температур інтервалу склування з вимірюваннями ДТА. Відповідні залежності наведено на рис. 4 для скловидних зразків  $\text{As}_2\text{S}_3$  з різною термічною передісторією.



**Рис. 4.** 1 – температурна залежність  $\Delta l$  (у відносних одиницях) для скла  $\text{As}_2\text{S}_3$ , отриманого в режимі гартування; 2 –  $\Delta l(T)$  відпаленого зразка; 3 – крива ДТА для зразка 2.

Для відпалених зразків початок ендотермічного ефекту на кривих ДТА, обумовленого розм'якшенням, корелює з  $T_g$ , визначеною із залежностей  $\Delta l/l(T)$ . Для загартованих зразків відхилення кривої ДТА від базисної лінії, які би дозволяли надійно ідентифікувати теплові ефекти в інтервалі склування, практично не спостерігалися. Можливо, спостереження такого явища в даному виді термічного аналізу потребує кореляції швидкості нагрівання зразків із відповідними часами структурної релаксації.

## Висновки

Дилатометричні вимірювання при швидкостях лінійного нагріву, які корелюють із швидкістю процесів структурної релаксації досліджуваних зразків в інтервалі склування, мають прикладне значення, насамперед, для визначення верхньої температурної межі надійної експлуатації елементів пристроїв, в склад яких входять скловидні матеріали.

Температурні залежності відносного видовження зразків  $\Delta l/l(T)$  дозволяють робити однозначні висновки про термічну передісторію зразків, оптимізувати температурно-часові режими відпалу скловидних матеріалів, коректно визначити температуру склування.

Температура силювання  $T_g$  може бути визначена як мінімальна структурна температура

стабілізованого (відпаленого) скла. Експериментально  $T_g$  можна виміряти тільки для відпалених зразків. Для таких стекел  $T_g$ , визначена різними методами (дилатометрія, ДТА, диференціальна скануюча калориметрія), повинна співпадати.

Для загартованих стекел нижня температурна границя інтервалу силування  $T_a$  понижується пропорційно досягнутому ступеню метастабільності. Зокрема, для отриманих в режимі охолодження з максимальною швидкістю халькогенідних стекел активація процесів структурної релаксації ідентифікується на залежностях  $\Delta l/l(T)$  вже при температурах  $T_a \approx (0,65 \div 0,85) \cdot T_g$ .

Інтенсивність перебудови структурної сітки

загартованих зразків зумовлює появу температурних ділянок, де відносно видовження скла зменшується в процесі нагрівання, а КЛТР спадає до нуля і, навіть, приймає від'ємні значення.

**Цигика В.В.** – доцент кафедри приладобудування ДВНЗ УжНУ, кандидат фіз.-мат. наук, доцент;

**Чичура І.І.** – завідувач кафедри приладобудування ДВНЗ УжНУ, кандидат фіз.-мат. наук;

**Рубіш В.М.** – завідувач Ужгородської лабораторії матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор;

**Мешко Р.О.** – старший викладач кафедри приладобудування ДВНЗ УжНУ.

- [1] V. V. Petrov, A. A. Kryuchin, V. M. Rubish. *Materials promising optoelectronic devices* (Naukova dumka, Kyiv, 336, 2012).
- [2] O. V. Stronskyi, H. M. Telbiz, P. F. Oleksenko. *Properties and applications of chalcogenide glasses. Pt. I (review)*, Optoelektronika i napivprovodnykova tekhnika, 48, 30 (2013).
- [3] T. B. Zheplynskyu, *Features of change of thermophysical properties in the glass transition interval*, Chemistry, Technology and Application of Substances, 2(2), 62 (2019); <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.062>.
- [4] V.V.Tsyhyka, I.J.Rosola, I.I.Turianitsa, M.V.Tsyhyka. *Possibilities for use of dilatometry for identification of nanostructural changes in vitreous materials*. Materials of the Int. Meeting “Clusters and nanostructured materials” (CNM-5) – Uzhgorod Vodograj Ukraine, 286 (22-26 October 2018).
- [5] I. J.Rosola, V.V. Tsyhyka. *Influence of conditions on obtaining linear expansion and structure of vitreous As(2)S(5)*. Scientific Herald of Uzhhorod University, series "Physics", 28, 57 (2010).
- [6] V.S. Bilanych, V.B. Onyshchak, I.M. Rizak, K. Csach, K. Flachbart, V.M. Rizak. *The investigation of the glasses GexAsySe100-x-y by differential scanning calorimetry method*, Scientific Herald of Uzhhorod University, series "Physics", 25, 24 (2009).
- [7] V.V. Tsyhyka, I.I. Turianytsia. *Teplove rozshyrennia i strukturna relaksatsiia u neorhanichnykh steklakh*, UFZh., 42(11-12), 1377 (1997).
- [8] V.V. Tsyhyka, I. J. Rosola, I. I.Chychura, M.V.Tsyhyka. *On the structural relaxation of chalcogenide vitreous materials*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 26, (1-2), p. 54 (2024).
- [9] V.V. Tsyhyka, M.M. Rjaboschuk. *Capacitive linear displacement transducer*. - Actual scientific research in the modern world. International science journal, 4(96), 186 (2023).
- [10] V.V. Tsyhyka. *Temperature regulator for linear heating*. -Actual scientific research in the modern world. International science journal, 4(96), 183 (2023).
- [11] PID regulators [Electronic resource]. Access mode: <https://ukrspecavtomat.com.ua/uk/products-category/pid-regulatory>.

V.V. Tsyhyka<sup>1</sup>, I.I. Chychura<sup>1</sup>, V.M. Rubish<sup>2</sup>, R.O. Meshko<sup>1</sup>

## Thermal expansion of amorphous chalcogenide materials around there glass transition temperature

<sup>1</sup>National University of Uzhhorod, Uzhhorod, Ukraine, [volodymyr.tsyhyka@uzhnu.edu.ua](mailto:volodymyr.tsyhyka@uzhnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Institute for Information Recording of the National Academy of Sciences of Ukraine

The patterns of thermal expansion of chalcogenide materials in the temperature range from room temperature to the beginning of deformation of the samples under the action of the measured force of the dilatometer cell were investigated. Above the glass transition temperature, the coefficient of linear thermal expansion of stabilized samples increases dramatically. For tempered glasses, the course of the temperature dependences of the relative elongation of the samples significantly depends on their thermal history and is of a complex nature. According to dilatometric measurements, the characteristic temperatures of the glass transition interval were determined, a qualitative assessment of structural changes was made depending on the temperature-time regimes of synthesis and annealing of chalcogenide glasses.

**Keywords:** chalcogenide glass, glass transition temperature, thermal expansion, structural relaxation.