

ПРО ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА І ОБ'ЄМНУ ДЕФОРМАЦІЮ СІТКИ СКЛА ХАЛЬКОГЕНІДІВ МИШ'ЯКУ В РАМКАХ КОНЦЕПЦІЇ ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ

Т.М. Мельниченко., В.І. Феделеш., І.М. Юркін

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Розглянута можливість врахування ангармонізму коливань частинок і нелінійності сил міжатомної взаємодії в скловидних халькогенідах миш'яку в рамках концепції вільного об'єму. Обчислені параметри теорії вільного об'єму, решітковий (γ_L) та термодинамічний (γ_T) параметри Грюнайзена. Показано,

що $\gamma_L = (4 \div 6)\gamma_T$, а відносна гранична деформація розриву зв'язку між частинками від складу зразка залежить мало. Отримані результати зіставлені з деякими наявними експериментальними даними.

Параметр Грюнайзена є мірою ангармонізму коливань структурних одиниць, що складають сітку скла. Він грає важливу роль в багатьох процесах і використовується для прогнозування деформації, що відповідає межі вимушеної еластичності скловидних полімерів, до яких відносяться і досліджувані нами стекла, та для інтерпретації особливостей структури скла [1].

В даній роботі розглядається нелінійність сил взаємодії частинок в склах систем $As-S(Se)$, а також ангармонізм їх коливань в рамках теорії вільного об'єму.

Згідно теорії вільного об'єму переміщення частинок в рідині із одного положення рівноваги в друге можливе за наявності в її околі квазірешіткової флуктуаційної мікропорожнини з мінімальним критичним об'ємом V_h , близьким до об'єму частинки, зв'язаним з граничною пружною деформацією міжатомних зв'язків в результаті теплових флуктуацій густини. Флуктуаційний вільний об'єм в рідинах і склах дорівнює сумарному об'ємові таких мікропорожнин $V_f (V_f = N_h V_h, N_h$ - кількість мікропорожнин). Частка вільного об'єму в склі визначається як відношення вільного об'єму до загального об'єму рідини або скла ($f = V_f / V$) і обчислюється з рівняння [2,3]

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

де E_h - енергія утворення мікропорожнини з об'ємом V_h , k - постійна Больцмана, p - тиск і T - температура системи. Процес склування рідини в концепції вільного об'єму пояснюється зменшенням частки вільного флуктуаційного об'єму f до мінімальних значень [2] ($f_{T_s} = f_g = \text{const}$), а процеси народження

і переміщення мікропорожнин в склі можливі тільки під дією зовнішніх сил (всестороннього стиску під великим тиском або освітлення квантами світла). Чим вища молекулярна рухливість (гнучкість ланцюжка або сітки) відповідної речовини, тим меншим повинен бути вільний об'єм для перегрупування кінетичних одиниць і навпаки [3].

Як було показано в [4], процеси народження і ліквідації флуктуаційних мікропорожнин в халькогенідах відбуваються за рахунок локальних деформацій сітки скла без розривів валентних зв'язків за граничних зміщень місткових атомів халькогена із рівноважного положення, необхідних для переключення валентних зв'язків. Граничні локальні деформації структури при утворенні мікропорожнин тісно пов'язані з нелінійністю сил міжатомної взаємодії ангармонізмом теплових коливань квазірешітки [1,3,5], що характеризуються параметром Грюнайзена γ , котрий показує зміну частоти нормальних коливань ґратки ν в залежності від зміни об'єму V

$$\gamma = -\frac{d \ln \nu}{d \ln V}. \quad (2)$$

Порівняння рівняння стану (1) з відомим рівнянням термодинаміки, записаним в вигляді

$$\alpha V = \gamma \frac{C_V}{V}, \quad (3)$$

де α - коефіцієнт об'ємного температурного розширення, V - модуль всестороннього стиску, V - атомний об'єм, C_V - теплоємність при постійному об'ємі, γ - параметр Грюнайзена, дає можливість встановити безпосередній зв'язок параметрів теорії вільного об'єму з ангармонізмом теплових коливань. Якщо використовувати цю формулу для склоподібних систем з сітчастою структурою роль α в формулі (3) грає коефіцієнт теплового розширення флукуаційного вільного об'єму α_f за рахунок збільшення кількості мікропорожнин атомних і молекулярних розмірів [3,5]. Величина α_f дорівнює різниці коефіцієнтів теплового розширення вище і нижче температури склування T_g , а за фізичним змістом і за порядком величини α_f співпадає з $\Delta\alpha$: $\alpha_f = \Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_g)$.

Згідно концепції вільного об'єму добуток $\Delta\alpha T_g$ визначається найбільшим можливим подовженням зв'язку між частинками p_{im}/E , який відповідає приблизно максимуму квазіпружної сили f_m . Спираючись на цю залежність, можна отримати наближене рівняння [3]

$$\Delta\alpha T_g = (1-2\mu)^2 / 2(1+\mu) = K, \quad (4)$$

яке дає правильний порядок величини $\Delta\alpha T_g$, і для досліджуваних нами стекел зміна величини $\Delta\alpha T_g$ корелює зі зміною

величини правої частини рівняння (4), а також величини відношення максимального внутрішнього тиску до величини модуля всестороннього стиску ($p_{im}/B = f_g \ln(1/f_g) = (1-2\mu)^2 / 2(1+\mu)$ [3]). Це дає можливість обчислити частку вільного об'єму f_g за даними експериментальних досліджень коефіцієнта

Пуассона, а E_h , V_h , і p_{im} обчислюються із формул [3]:

$$\begin{aligned} E_h &= \ln(1/f_g) RT_g, \\ V_h &= [3(1-2\mu)/f_g] (RT_g/E), \\ p_{im} &= E_h/V_h. \end{aligned} \quad (5)$$

В роботах [3,6] після нескладних перетворень рівняння Грюнайзена отримали два співвідношення для зв'язку постійної Грюнайзена γ з коефіцієнтом Пуассона μ і часткою флукуаційного об'єму

$$\gamma = \frac{1+\mu}{1-2\mu}, \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{2 \ln(1/f_g)}{9} \cdot \frac{1+\mu}{1-2\mu}, \quad (7)$$

де величина $A = \frac{2 \ln(1/f_g)}{9}$ для стекел одного виду постійна і близька до одиниці.

В фізиці полімерів відомі термодинамічний γ_T і решітковий γ_L параметри Грюнайзена [1]. Із формул (6) і (7) за даними μ і f_g визначається γ_L , що відбиває ангармонічність міжланцюжкових коливань, зв'язаних з міжмолекулярною взаємодією і з подоланням бар'єрів міжмолекулярного походження, таких як вимушено-еластична деформація ($\gamma_L = 1/2\varepsilon_s = 3 \div 10$ [5]). γ_T виражає ангармонізм, усереднений по всіх коливних модах, і обчислюється з рівняння (3).

Вимушено-еластична деформація (холодна текучість) склоподібних полімерів за природою є замороженою високоеластичною деформацією. При всесторонньому стиску силікатних стекел спостерігається аналогічна деформація (зворотне ущільнення), яку теж можна назвати вимушено-еластичною [5], тобто межа вимушеної еластичності дорівнює пороговому тиску ущільнення $p = p_{im}$ [3]. Ущільнення стекел досліджують шляхом вимірювання мікротвердості H , оскільки при вдавлюванні алмазної пірамідки

Вікєрса відбувається ущільнення скла в області мікротвердитка. Мікротвердість стекол дорівнює границі вимушеної еластичності при всесторонньому стиску і збігається, за величиною з p_{im} . Отже, із співвідношень:

$$\frac{p_{im}}{E} = \frac{H}{E} = \frac{1}{6\gamma} \quad (8)$$

за вимірними величинами H і E можна оцінити γ_L неорганічних стекол

$$\gamma_L = E/(6H) \quad (9)$$

Обчислення за формулами (6) і (9) дають дещо завищені, але цілком придатні для наближених оцінок значення γ_L .

З (8) слідує, що збільшення γ_L приводить до зменшення максимального внутрішнього тиску, тобто, при деформуванні аморфних полімерів решітковий параметр Грюнайзена γ_L враховує послаблення міжмолекулярних зв'язків внаслідок їх ангармонізму.

Автори [3,5], допускаючи постійність параметрів теорії вільного об'єму (f_m , V_h) і враховуючи закон Дюлонга-Пті для твердого склоподібного стану, встановили зв'язок відносного мінімального об'єму мікропорожнини з параметром Грюнайзена

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

звідки випливає, що більш вираженому ангармонізму коливань відповідає менша об'ємна деформація сітки скла, а якщо врахувати, що відносна гранична деформація розриву зв'язку між частинками $\varepsilon = 1/(6\gamma_L)$ [3], то

$$\frac{V_h}{V} = 2[\ln(1/f_g)] \varepsilon \quad (11)$$

Так як ізотропна об'ємна деформація в три рази більша за лінійну ε_b ($V_h/V = 3\varepsilon_b$), то для одновісної вимушено-еластичної деформації скла

$$\varepsilon_b = 1/(a\gamma_L) \quad (12)$$

де $a = 9/\ln(1/f_g)$.

Для оцінки параметрів теорії вільного об'єму, а також параметрів Грюнайзена γ_L і γ_T халькогенідних стекол використовувались дані експериментальних досліджень фізико-хімічних величин: мікротвердості H , густини ρ , температури склування T_g та повздожньої V_l і поперечної V_s швидкостей поширення ультразвуку (Табл.1) [7].

Дослідження структури стекол в системах As-S(Se) [8,9] показує, що скла з малим вмістом миш'яку складаються з ланцюжків S_n, Se_n і кілець S_3, Se_3 , в склах з складом близьким до стехіометричної сполуки $As_2S_3(Se_3)$ переважають піраміди $AsS_{3/2}(Se_{3/2})$, які зв'язні між собою атомами миш'яку з дещо спотвореними кутами і зміненими довжинами зв'язків в порівнянні з аналогічними у відповідних подвійних сполуках. В збагаченій миш'яком області структура скла визначається структурною одиницею $AsS_{4/2}(Se_{4/2})$. Із відомих співвідношень між V_l і V_s , E і B , а також μ [10] випливає, що модулі пружності E і B міняються при зміні структури скла в оберненому напрямку до μ . Як видно з таблиці 2 коефіцієнт Пуассона зменшується з ростом ступеня зв'язності склоподібного каркасу.

Низькі значення μ відповідають високій пружності. Найвищі значення модулів пружності E і B мають скла, побудовані з пірамід $AsS_{3/2}(Se_{3/2})$. Суттєва зміна величини пружних модулів і температури склування з зміною складу (структури) очевидно пояснюється впливом не тільки енергії зв'язку і ступеня зв'язності скловидного каркасу, але і ступеня заповнення простору в досліджуваних склах. На це вказує зниження модуля пружності в склах, з малим вмістом миш'яку, де заповнення простору в склі менше в порівнянні з склом, склад якого близький до $As_2S_3(Se_3)$.

Таблиця 1 Мікротвердість H , температура склування T_g , густина ρ та поперечна V_s і
повздожня V_l швидкості поширення ультразвукових хвиль в скловидних
халькогенідах миш'яку.

Склад	$H 10^{-8}$, Па	T_g , К	$V_l 10^{-3}$, м/с	$V_s 10^{-3}$, м/с	$\rho 10^{-3}$, кг/м ³
$As_{0.1}S_{0.9}$	1.0	302	2.089	0.931	2.306
$As_{0.2}S_{0.8}$	5.0	362	2.229	1.180	2.540
$As_{0.28}S_{0.72}$	9.5	408	2.255	1.228	2.829
$As_{0.4}S_{0.6}$	10.9	459	2.578	1.401	3.200
$As_{0.05}Se_{0.95}$	6.1	316	1.870	0.950	4.316
$As_{0.1}Se_{0.9}$	6.4	353	1.932	0.972	4.365
$As_{0.2}Se_{0.8}$	8.5	378	2.010	1.059	4.438
$As_{0.3}Se_{0.7}$	9.8	406	2.082	1.132	4.530
$As_{0.4}Se_{0.6}$	14.7	456	2.146	1.222	4.550
$As_{0.5}Se_{0.5}$	9.5	442	1.965	1.050	4.518

Таблиця 2 Пружні модулі (μ, E, B), обчислені за густиною скла і швидкостями поширення
поперечної V_s і повздожньої V_l ультразвукових хвиль.

Склад	$E 10^{-8}$, Па	μ	$B 10^{-8}$, Па	К	ρ_{im} В
$As_{0.1}S_{0.9}$	55.1	0.376	74.2	0.022	0.022
$As_{0.2}S_{0.8}$	96.3	0.305	79.0	0.058	0.059
$As_{0.28}S_{0.72}$	110.0	0.289	87.0	0.069	0.070
$As_{0.4}S_{0.6}$	162.4	0.290	128.9	0.068	0.070
$As_{0.05}Se_{0.95}$	103.4	0.326	99.1	0.046	0.045
$As_{0.1}Se_{0.9}$	109.9	0.331	108.1	0.043	0.043
$As_{0.2}Se_{0.8}$	130.0	0.308	112.7	0.056	0.056
$As_{0.3}Se_{0.7}$	149.8	0.290	119.0	0.068	0.070
$As_{0.4}Se_{0.6}$	171.2	0.260	118.9	0.091	0.090
$As_{0.5}Se_{0.5}$	129.3	0.300	107.8	0.061	0.061

Як видно з таблиці 3, значення параметрів f_g, V_h , які характеризують жорсткість сітки скла, це підтверджують. Величина об'єму мікропорожнини V_h становить $(12 \div 80) 10^{-6}$ м³/моль., що в кілька разів більше за V_h в силікатних стеклах [3]. З збільшенням вмісту миш'яку

величина V_h зменшується, а E_h і ρ_{im} зростають.

В величину V_h вносять вклад як високочастотна складова зв'язків типу $As-S(Se)-As$, так і низькочастотна, зв'язана з конформаційними коливаннями довгих участків ланцюжків халькогена [3,4]. При введенні As в склоподібні сірку і селен

частина кооперативних процесів подавляються, що призводить до зменшення V_h . З ростом вмісту миш'яку до 40% ат. суттєво виростає температура склування T_g , а подальше збільшення вмісту миш'яку призводить до зниження T_g , E_h і p_{im} . Це пояснюється під-

вищенням жорсткості сітки скла в області концентрацій, де структура скла визначається пірамідами $AsS_{3/2}(Se_{3/2})$, і зменшенням її, коли структура скла визначається структурною одиницею $AsS_{4/2}(Se_{4/2})$ з меншим ступенем зв'язності матриці скла.

Таблиця 3. Параметри теорії вільного об'єму та решітковий (γ_L) і термодинамічний (γ_T) параметри Грюнаїзена стеклок в системах $As-S(Se)$.

Склад	A	f_g	E_h , $\frac{кДж}{моль}$	$V_h 10^6$, $\frac{м^3}{моль}$	$p_{im} 10^{-8}$, Па	γ_L			γ_T
						(5)	(6)	(8)	
$As_{0.1}S_{0.9}$	1.23	0.004	13.8	83.6	1.6	5.57	6.83	11.46	2.80
$As_{0.2}S_{0.8}$	0.96	0.014	13.0	28.2	4.6	3.35	3.21	3.08	1.12
$As_{0.28}S_{0.72}$	0.91	0.017	13.8	23.1	6.0	3.06	2.77	1.93	0.77
$As_{0.4}S_{0.6}$	0.91	0.017	15.4	17.6	8.8	3.08	2.80	2.46	0.61
$As_{0.05}Se_{0.95}$	1.03	0.010	12.1	26.8	4.5	3.81	3.91	2.88	-
$As_{0.1}Se_{0.9}$	1.04	0.009	13.8	29.5	4.7	3.91	4.09	2.54	1.97
$As_{0.2}Se_{0.8}$	0.96	0.013	13.6	21.5	6.4	3.40	3.28	2.55	1.13
$As_{0.3}Se_{0.7}$	0.91	0.017	13.8	17.0	8.1	3.10	2.80	1.94	0.77
$As_{0.4}Se_{0.6}$	0.82	0.025	14.0	12.9	10.9	2.63	2.16	2.27	0.53
$As_{0.5}Se_{0.5}$	0.94	0.015	15.6	23.4	6.6	3.25	3.06		0.72

Як і в випадку полімерів спостерігається закономірність $\gamma_L = (4 + 6)\gamma_T$. Такий взаємозв'язок параметрів γ_T і γ_L очевидно викликаний великою різницею силових констант міжмолекулярної ван-дер-ваальсової і внутрімолекулярної ковалентної взаємодії в сітці халькогенідного скла, а γ_L і μ в цих склах визначаються міжмолекулярною ван-дер-ваальсовою взаємодією.

Відносна гранична деформація "розриву зв'язків" між частинками ε при утворенні мікропорожнини міняється від складу мало і становить $0.04 \div 0.07$. Ці значення добре узгоджуються з найбільшим можливим подовженням зв'язків між частинками p_{im}/E , яка відповідає приблизно максимуму квазі-

пружної сили, а також - H/E , оскільки мікротвердість по величині рівна внутрішньому тиску (Табл.4). Як свідчать дані, приведені в таблиці 3, ангармонізм для міжланцюжкових γ_L коливань значно більший, ніж для коливань в середині ланцюжка γ_T .

Дещо менші значення відносної граничної деформації розриву зв'язку між частинками ε в порівнянні з відношенням V_h/V можна пояснити завищеними значеннями γ_L , що отримуються із формул (5) і (8). Величина лінійної деформації ε_b зв'язана з γ_L за допомогою формули (11) через коефіцієнт a ($a \approx 2$), що узгоджується з дослідними значеннями [6] для інших стеклок.

Таблиця 4. Відносна гранична деформація "розриву зв'язку" між частинками для стекел систем As - S(Se).

Склад	$\frac{H}{E}$	$\frac{P_{im}}{E}$	$\frac{1}{6\gamma_L}$	$\frac{\ln(1/f_g)}{3\gamma_L}$	$\frac{V_h}{V}$	a
As _{0.1} S _{0.9}	0.02	0.06	0.03	0.33	3.06	1.63
As _{0.2} S _{0.8}	0.05	0.05	0.05	0.43	1.55	2.09
As _{0.28} S _{0.72}	0.09	0.06	0.06	0.45	1.44	2.21
As _{0.4} S _{0.6}	0.07	0.06	0.05	0.44	1.14	2.20
As _{0.05} Se _{0.95}	0.06	0.05	0.04	0.40	-	1.95
As _{0.1} Se _{0.9}	0.06	0.04	0.04	0.40	1.66	1.92
As _{0.2} Se _{0.8}	0.07	0.05	0.05	0.43	1.23	2.10
As _{0.3} Se _{0.7}	0.07	0.06	0.05	0.44	1.00	2.20
As _{0.4} Se _{0.6}	0.09	0.06	0.06	0.47	0.76	2.43
As _{0.5} Se _{0.5}	0.07	0.05	0.05	0.43	-	2.13

Треба відзначити, що спостерігається досить плавна зміна досліджуваних параметрів від хімічного складу. Це узгоджується з подібним характером зміни основних зв'язків в структурній сітці скловидного сплаву, який спостерігається на ІЧ спектрах та КР спектрах [7,10] і свідчить про плавну зміну вмісту певних структурних одиниць в склі.

Отже, врахування ангармонізму квазірешітки для скловидних халькогенідів в рамках теорії вільного об'єму можливе як і для полімерів та інших неорганічних стекел.

Обчислені за вимірними поперечними (V_s) і повздовжніми (V_l) швидкостями поширення ультразвука пружні модулі E і B зростають з збільшенням вмісту миш'яку в стеклах, а

коефіцієнт Пуассона - зменшується. Параметри теорії вільного об'єму по величині корелюють з таким ж, визначеними для фосфатних стекел [3], а чутливість V_h і f_g до хімічного складу скла пояснюється наявністю в структурі скла одночасно кількох різних структурних одиниць з різним ступенем зв'язності створюваного ними каркасу. Решітковий γ_L та термодинамічний γ_T параметри Грюнайзена, як і в випадку полімерів, підкоряються закономірності $\gamma_L = (4 + 6)\gamma_T$, а для одновісної вимушено-еластичної деформації скла

$$\varepsilon_b \approx 1/(2\gamma_L).$$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ю.К. Годовский, Теплофизика полимеров, М., (1982) 280 с.
2. Я.И.Френкель, Кинетическая теория жидкостей. Изд.-во АН СССР, М.-Л., (1945) 424 с.
3. Д.С.Сандитов, Г.М. Бартенев, Физические свойства неупорядоченных структур, Наука, Новосибирск, (1982) 256 с.
4. А.А. Кикинеши, Т.Н. Мельниченко, XV
5. Д.С.Сандитов, В.В. Мантанов, ФХС, 17, 1,174 (1991).
6. И.Д.Туряница, И.М. Юркин, В.И. Феделеш, Изв.АН СССР с.Неорган. материалы., 25, 7, 1199 (1989).
7. З.У.Борисова, Химия стеклообразных полупроводников, Из-во МГУ, М., (1972) 140 с.
8. J.M.Maly, J.E.Griffiths, Sol.St.Communs., 62,10, 667 (1987).

- International Congress on Glass. Leningrad 10. А.А.Фельц, Афорфные и стеклообразные
Наука, 16, 66 (1989) неорганические твердые тела, Мир, М.,
5. Д.С.Сандитов, ФХС, 17, 4, 535 (1991). (1986) 558.

ABOUT GRUNEIZEN PARAMETTR AND VOLUMETRIC DEFORMATION OF GLASS NETWORK OF ARSENIC CHALCOGENIDE IN LIMIT OF FREE VOLUME

T.N.Mel'nichenko, V.I.Fedelesh, I.M.Jurkin

Uzhgorod State University, 294 000, Uzhgorod, Voloshin, 54

Possibility of taking into account of oscillation nonharmonizm of particles and of unlinearity of atomic interaction forces of arsenic glassy halcogenideare considere in the limits of free volume conception. Parameters of free volume theory, lattice (γ_L) and thermodinamical (γ_T) Gruneizen parameters was calculated. It was shown, that $\gamma_L = (4 \div 6) \gamma_T$, and relative limit deformation of gap of tie between particles (ε) depend on composition weakly and is in the limits of $0.04 \div 0.07$.