

УДК 537.213

А.А. Горват, В.М. Кришеник, А.Е. Кріштофорій, В.В. Мінкович,
О.А. МолнарУжгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: ahorvat@mail.ru, kristofori@mail.ru, mink_vv@bigmir.net

ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКЛАХ

Розглянуто спосіб визначення енергії активації релаксаційного процесу, обумовленого елементарним актом переміщення структурного елементу скла, з урахуванням її можливої температурної залежності. За результатами дослідження внутрішнього тертя проведена оцінка величини енергетичного бар'єру та частоти локальних переходів "частинок" у найбільш типічних халькогенідних стеклах As_2S_3 та As_2Se_3 .

Ключові слова: релаксаційні процеси, енергія активації, внутрішнє тертя, халькогенідні стекла.

Вступ

Халькогенідні стекла мають складну структуру переохолодженого розплаву, що перейшов у твердий агрегатний стан. Структура стекел характеризується ближнім порядком у розташуванні складових частинок, як у рідкій фазі, а за рухливістю ці частинки скла відповідають твердому стану речовини. Хімічний склад стекел не визначає однозначно їх поведінку у різних режимах експлуатації та методах дослідження, серед яких одним із найбільш чутливих є вивчення в'язкопружних фізико-механічних характеристик у динамічних режимах навантаження в широких діапазонах змін температури та частоти періодичного деформування. Розсіювання енергії в халькогенідних стеклах при їх деформуванні, яке обумовлює внутрішнє тертя, є важливим фактором, що визначає особливості поведінки матеріалів при зовнішній механічній дії. Вивчення температурних і частотних залежностей в'язкопружних характеристик стекел дозволяє одержати інформацію про різноманітні релаксаційні процеси, які відбуваються в цих матеріалах.

Особливий інтерес представляє вивчення високотемпературних релаксаційних процесів. Це обумовлено тим, що інтервал температур, в якому відбувається перехід від розплаву до метастабільної

рівноваги у склоподібному стані здійснює найбільший вплив на фізичні властивості стекел. В експериментах з дослідження релаксаційних процесів вимірюються залежності від температури різноманітних фізичних характеристик. Вивчення високотемпературних релаксаційних процесів халькогенідних стекел механічними динамічними методами показало [1-6], що ці процеси характеризуються максимумами внутрішнього тертя. При цьому в найбільш простому наближенні релаксаційний максимум внутрішнього тертя описується виразом

$$G'' = \frac{\Delta G \omega \tau}{2(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1)$$

і в припущенні, що час релаксації має арреніусівський характер типу

$$\tau = \tau_0 \exp(E_A / kT) \quad (2)$$

за умови $\omega\tau > 1$ кутовий нахил графіку залежності $\ln G''$ від $1/T$ дає можливість визначити енергію активації та постійну τ_0 , або частоти коливань $\nu_0 = 1/\tau_0$ атомів (молекул, структурних груп) навколо положень рівноваги. Однак, одержані при цьому значення вказаних параметрів, зокрема енергія активації не співпадає з енергією активації в'язкої течії [7], а одержані значення τ_0 чи ν_0 взагалі позбавлені фізичного змісту. В цій роботі розглядається

метод обробки та аналізу залежностей $G''(T)$, який пояснює підвищені значення нахилу залежностей $\ln[G''(1/T)]$ і може привести до більш реалістичних значень τ_0 і, відповідно, ν_0 .

Фізичне обґрунтування

У рівноважному стані в склі відбуваються оборотні локальні переходи “частинок” між їх положеннями рівноваги з частотою

$$\nu \cong \tau^{-1} \cong \nu_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (3)$$

що обумовлено флуктуацією енергії “частинки”. Таким чином, релаксаційні процеси, що проявляються у поведінці фізичних параметрів (у тому числі і внутрішнього тертя) безпосередньо зв'язані і характеристиками E_A і τ_0 чи ν_0 елементарного акту переміщення структурного елементу скла. Якщо у досліджуваному інтервалі температур енергетичний бар'єр елементарного акту залишається постійним ($E_A = \text{const}$), то залежність $\ln[\nu(1/T)]$ і, відповідно, пов'язана з нею фізична величина, наприклад, внутрішнє тертя G'' , повинна мати вигляд, показаний лінією 1 на рис. 1, тобто представляти пряму, екстраполяція якої до $1/T=0$ має дати значення $\nu_0 \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$, що співпадає з частотою коливань атомів навколо положень рівноваги у твердих тілах. Нахил цієї

прямої $\frac{d \ln \nu}{d(1/T)}$ відповідає відношенню E_A/k .

Подібні залежності неодноразово фіксувались при дослідженні металічних і оксидних стекел причому із екстраполяцією до значень $\nu_0 \sim 10^{12} \dots 10^{13} \text{ с}^{-1}$ при $1/T=0$. При цьому одержувані значення E_A дійсно можуть розглядатися як висота потенціального бар'єру в елементарному акті зміни положення “частинки” і відображають енергетичні характеристики міжмолекулярних зв'язків у склі.

Як вже вказувалось вище, для халькогенідних стекел, а також ряду полімерів [8], одержані експериментальні значення енергії активації E_A сягають значень до 10 eV, що значно перевищує енергію

міжмолекулярної (міжатомної) взаємодії. Інтерпретація таких високих значень E_A може ґрунтуватись на тому факті, що перебудова атомної структури скла носить складний кооперативний характер і складається із послідовності елементарних актів, при цьому значення E_A представляє собою суму бар'єрів, які долаються при зміні конфігурації структурної одиниці скла. Ідея кооперативності елементарних актів, безумовно, є оправданою і привальною.

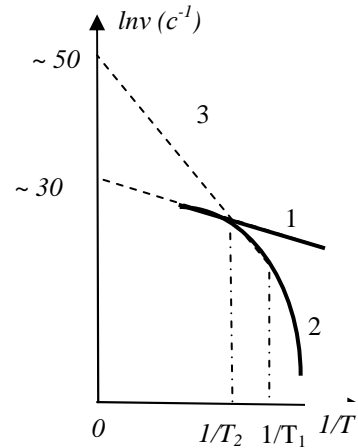


Рис. 1. Схематичне зображення температурної залежності частоти зміни конфігурації структурних одиниць у процесах релаксації з незалежним від температури енергетичним бар'єром E_A для елементарних актів (лінія 1), і з урахуванням зменшення E_A від росту температури (крива 2) та їх апроксимація (пунктирні прямі 3) для знаходження параметру ν_0 .

Однак припущення проте, що E_A є сумою елементарних бар'єрів, є досить сумнівним а одержані значення $\nu_0 \sim 10^{20} \text{ с}^{-1}$ позбавлені фізичного змісту. В іншому підході можна вважати, що E_A не має фізичного змісту енергії активації елементарного акту та енергії міжмолекулярної взаємодії, а представляє собою деяку величину, що характеризує інтенсивність релаксаційного процесу. Тому ця величина часто називається уявною енергією активації.

Між тим у цих підходах ігнорується можливість температурної залежності енергії активації E_A , хоча кооперативний характер процесів релаксації допускає, що в них приймає участь декілька атомів або їх угруповань із великою кількістю

внутрішніх ступеней вільності. При цьому можна очікувати, що з пониженням температури структурна група, відповідальна за релаксацію, стає більш жорсткою, кількість її ступеней вільності зменшується, а, отже енергія її активації зростає. Допускаючи і надалі арреніусовський характер поведінки часу релаксації τ , нахил залежності $\ln[\nu(1/T)]$ можна представити у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \nu}{d(1/T)} &= -\frac{d(E_A(T)/kT)}{d(1/T)} = \\ &= -\frac{E_A(T)}{k} - \frac{1}{kT} \cdot \frac{dE_A(T)}{d(1/T)} = \\ &= -\frac{E_A(T)}{k} + \frac{T}{k} \cdot \frac{dE_A(T)}{dT}. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким чином, нахил залежності $\ln[\nu(1/T)]$ пов'язаний не тільки із величиною енергетичного бар'єру активації елементарного акту руху структурної одиниці $E_A(T)$, але й з похідною по температурі для величини цього бар'єру. Якщо вважати, що, як і пропонувалось вище, $dE_A(T)/dT < 0$ (бар'єр зростає з пониженням температури), то стає зрозумілим одержання з експериментів підвищених значень E_A , обумовлених впливом температури на зміну величини бар'єру. Залежність $\ln[\nu(1/T)]$ у цьому випадку можна зобразити кривою 2 на графіку рис. 1. Кривизна залежності $\ln[\nu(1/T)]$ відображає підвищення бар'єру з пониженням температури, а лінійна апроксимація малої квазілінійної ділянки кривої $\ln[\nu(1/T)]$ у температурному інтервалі $T_1...T_2$ до точки $1/T=0$ (пунктирна лінія 3 на рис. 1) дає значно більші ніж $10^{12}...10^{13} \text{ c}^{-1}$ значення частот ν_0 , що не має фізичного змісту.

Експериментальні результати

Для експериментальної перевірки приведених вище міркувань нами виконані дослідження внутрішнього тертя (уявної частини комплексного модуля зсуву G''), які проведені за допомогою крутильного маятника на інфранизьких частотах і аналогічні до приведених в [6]. Об'єктами дослідження вибрані склоподібні злитки As_2S_3 та As_2Se_3 , як найбільш характерні

представники халькогенідних стеклок. На рис. 2 показані температурні залежності G'' в околі температури склування T_g , де виконується умова $\omega/\nu > 1$.

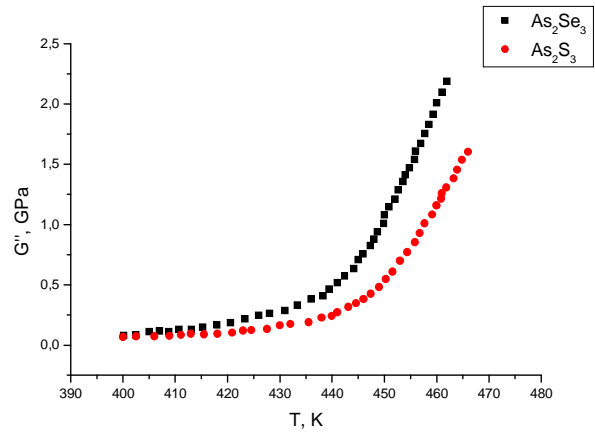


Рис. 2. Температурна залежність внутрішнього тертя в халькогенідних стеклах As_2S_3 та As_2Se_3 в околі температури склування.

Як і слід було очікувати, при наближенні до T_g спостерігається значне зростання модуля втрат, причому із зменшенням частоти деформування криві $G''(T)$ дещо зміщуються в область менших температур, якісно зберігаючи характер поведінки. На рис. 3 приведені залежності $\ln[G''(1/T)]$, які, як видно, в близькому околі T_g мають нелінійний характер.

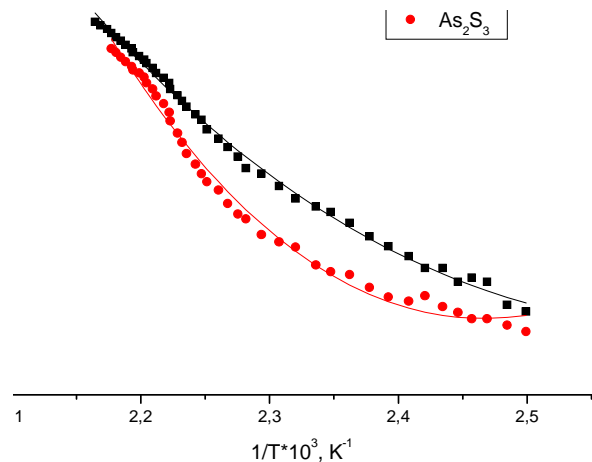


Рис. 3. Залежності $\ln[G''(1/T)]$ для стеклок As_2S_3 та As_2Se_3 та їх апроксимація із урахуванням температурної залежності енергетичного бар'єру елементарного акту процесу релаксації.

У першому наближенні, як уже пропонувалось раніше [9], можна вважати, що $E_A(T) = E_{A0} + a(T_g/T - 1)$. З урахуванням такої температурної залежності енергії

активації елементарного акту перебудови структури при релаксаційному процесі апроксимація залежності $\ln[G''(1/T)]$ дає такі значення параметрів $E_A(T)=0,26$ eB, $a=3,3\cdot 10^{-3}$ eB для As_2S_3 та $E_A(T)=0,25$ eB, $a=3,2\cdot 10^{-3}$ eB для As_2Se_3 , які є більш реалістичними ніж раніше одержані значення $E_a \sim 4$ eB [4].

Висновки

Таким чином, у цій роботі розглянуто питання про вплив температурної залежності енергетичного бар'єру елементарного акту локального переміщення елемен-

тарної структурної групи скла на нахил кривих $\ln[v(1/T)]$ та $\ln[G''(1/T)]$ і тим самим пропонується спосіб визначення енергії активації процесу релаксації. Проведена оцінка дійсної величини бар'єру за результатами дослідження внутрішнього тертя в найбільш типічних халькогенідних склах As_2S_3 та As_2Se_3 . Показано, що врахування вказаної залежності приводить до більш реалістичних значень частоти локальних переходів та енергії активації елементарного акту релаксації, яка за порядком величини співпадає з енергією міжатомної (міжмолекулярної) взаємодії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Etienne E. et all // J. de Phisique, 1981, v.42. - № 10, P. C5-575.
2. Imaoka M., Sakamura H. Glass Technology, 1974, v.15, N4, P.105 - 111.
3. Susuki S. et all // J. Non-crys. Sol., 1984, v. 45. - № 2, P. 379-388.
4. Биланич В.С., Горват А.А. // Физ. хим. стекла, 1998. - т. 24, № 6. - С. 825-828.
5. Биланич В.С. и др. // Физ. тв. тела., 2010. - т. 52. - в.9. - С. 1698-1706.
6. Mikla V.I. et al. // J. Optoelectronics and Advanced Materials., 2011. - v.13. - № 1, P. 1 -12.
7. Nemilov S.V. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo. CRC Press., 1995.
8. Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. - 392 с.
9. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд. иностранной литературы, 1963. - 535 с.

Стаття надійшла до редакції 20.06.2013

A.A. Horvat, V.M. Krishenyk, A.E. Krishtoforiy, V.V. Minkovich,
A.A. Molnar

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

ACTIVATION ENERGY OF RELAXATION PROCESSES IN CHALCOGENIDE GLASSES

The activation energy determination of relaxation process, caused by the elementary moving of glass structural elements, with taking into account its possible temperature dependence was considered. On the base of internal friction study, the value of energy barrier and frequency of "particles" local transitions in the most typical chalcogenide glasses As_2S_3 and As_2Se_3 were estimated.

Keywords: relaxation processes, activation energy, internal friction, chalcogenide glasses.

А.А. Горват, В.М. Кришеник, А.Э. Криштофорий, В.В. Минькович,
А.А. Молнар

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ

Рассмотрен способ определения энергии активации релаксационного процесса, обусловленного элементарным актом перемещения структурного элемента стекла, с учетом ее возможной температурной зависимости. По результатам исследования внутреннего трения проведена оценка величины энергетического барьера и частоты локальных переходов "частиц" в наиболее типичных халькогенидных стеклах As_2S_3 и As_2Se_3 .

Ключевые слова: релаксационные процессы, энергия активации, внутреннее трение, халькогенидные стекла.