

УДК: 661.1; 537.213, 546.823

PACS: 64.70.Pf, 64.70.Dv, 65.60.+a, 62.10.+s

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.44-50

В.В. Біланич¹, К. Csach², К. Flachbart², В.С. Біланич¹, В.М. Різак¹

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

²Institute of Experimental Physics, 040 01 Kosice, Watsonova 47, Slovak Republic

e-mail: vvbilanych@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РОЗМ'ЯКШЕННЯ І КРИСТАЛІЗАЦІЇ СКЛОВИДНОГО СЕЛЕНУ МЕТОДОМ ДИНАМІЧНОГО МЕХАНІЧНОГО АНАЛІЗУ

Досліджено температурні залежності пружного модуля і тангенса кута механічних втрат скловидного та полікристалічного селену в інтервалі розм'якшення та кристалізації. Вимірювання проведено в режимі вимушених коливань на частоті 0.5 Гц з допомогою пристрою Q400 TMA. Виявлено ефекти температурного розм'якшення скла та зростання пружного модуля при кристалізації в інтервалі $T > T_g$. Визначено параметри релаксаційного процесу скловидного селену при розм'якшенні.

Ключові слова: халькогенідне скло, селен, динамічний механічний аналіз, пружний модуль, релаксація

Вступ

Згідно з полімерною концепцією структурної будови, неорганічні стекла можна вважати лінійними, сітчастими або розгалуженими полімерами [1, 2]. Також на термомеханічних кривих стеклок кривих вище температури їх розм'якшення відсутнє плато, тому високоеластичний стан у них не проявляється. В області розм'якшення стеклок протікає релаксаційний процес, пов'язаний з розморожуванням рухливості їх структурних елементів. В силікатних стеклах такий процес пов'язаний з розривом і рекомбінацією хімічних зв'язків [2]. В області розм'якшення деформаційні властивості стеклок досліджують переважно статичними методами (записом термомеханічних кривих розтягу, зануренням навантаженого циліндричного індентора у розм'якшене скло). Для дослідження релаксаційних процесів у полімерах та стеклах, зокрема халькогенідних, ефективним є метод динамічного механічного аналізу (ДМА), оскільки дозволяє виміряти дійсну і уявну компоненти пружного модуля та величину механічних втрат при дії на зразок гармонічного зовнішнього механічного поля [3, 4]. Раніше цей метод (у режимі

вимушених крутильних коливань) був успішно застосований при дослідженні релаксаційних процесів у халькогенідних стеклах в інтервалі температур 100 К – T_g (T_g – температура склування) [5-7].

Метою даної роботи було дослідження зміни тангенса кута механічних втрат $\text{tg}\delta$ і пружного модуля скловидного селену методом ДМА в режимі вимушених гармонічних коливань згину в інтервалі температур 220 К–450 К.

Методика вимірювань

Для вимірювань були виготовлені зразки селену у формі прямокутного паралелепіпеда розмірами 15x2x0.5 мм³. Зразок був встановлений на дві циліндричні направляючі. Спеціальний пристрій створював механічні навантаження по середині зразка (рис.1).

Вимірювання модуля пружності і тангенса кута механічних втрат $\text{tg}\delta$ були проведені в режимі вимушених коливань згину на частоті 0.5 Гц з допомогою пристрою Q400 TMA [8]. При охолодженні зразка парами азота температура понижувалася до -65 °С. Сила навантаження змінювалася за законом $f(t)=F_0 + F_a \cdot \sin(\omega t)$, де F_0 – сила статичного

навантаження, F_a – амплітуда гармонічно змінної сили. Вимірювання можуть проходити при умові, що $F_a < F_0$. При вимірюваннях стаціонарна сила навантаження $F_0 = 40$ мН, амплітуда гармонічно змінної сили $F_a = 25$ мН. Розрахунок механічної напруги, яка виникає в зразку здійснювали за формулою [8]:

$$S = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (1)$$

S – механічна напруга, F – сила навантаження, L – відстань між точками опори, b – ширина зразка, d – товщина зразка.

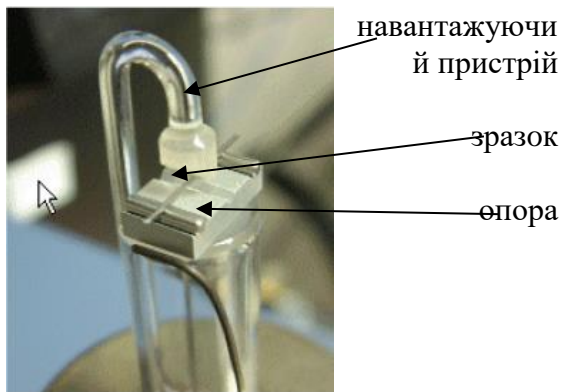


Рис.1. Схема деформування та основні функціональні вузли приладу Q400 ТМА для динамічного механічного аналізу [8].

Якщо на тіло, подіяти зовнішньою механічною напругою:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (2)$$

де σ – механічна напруга в момент часу t , σ_0 – максимальна механічна напруга, $\omega = 2\pi f$ то його деформація ε буде запізнюватися в часі і буде спостерігатися фазовий зсув δ між прикладеною механічною напругою і деформацією. Тоді:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (3)$$

Чим більший фазовий зсув, тим сильніше проявляються в'язкі властивості зразка. Можливі такі випадки: а) $\delta = 0^\circ$ –

механічна напруга і деформація співпадають по фазі, тоді зразок є абсолютно пружним; б) $\delta = 90^\circ$ – механічна напруга і деформація зсунуті по фазі на 90° і тоді зразок є абсолютно в'язким; в) $0^\circ < \delta < 90^\circ$ – тіло поєднує в'язкі і пружні властивості, тобто є в'язкопружним. Тоді:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \{ \sin(\omega t) \cos \delta - \cos(\omega t) \sin \delta \} \quad (4)$$

Деформація може бути представлена сумою двох компонент: $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \delta$ – компонента, яка співпадає по фазі з прикладеною до зразка механічною напругою (пружна компонента), і $\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\delta)$ – компонента, яка зсунута на 90° відносно механічної напруги (в'язка компонента). Векторна сума цих компонент дає комплексну деформацію зразка:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (5)$$

де i – уявна одиниця.

Відповідно модуль E є комплексною величиною:

$$E^* = E' + iE'' \quad (6)$$

де $E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$ – модуль пружності, а

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$
 – модуль в'язкості.

Вимірявши фазовий кут δ можна визначити коефіцієнт затухання механічних коливань, який характеризує співвідношення між в'язкою і пружною компонентами:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{E''}{E'} \quad (7)$$

Для пружних матеріалів $\operatorname{tg} \delta$ дуже малий, тому модуль пружності виражається як відношення механічної напруги до деформації.

Результати та їх обговорення

На рис.2 показані температурні залежності пружного модуля і тангенса кута механічних втрат селену на частоті вимушених коливань згину 0.5 Гц. Швидкість нагрівання зразка становила 3 К/хв. Лінія 1 – температурна зміна

пружного модуля полікристалічного селену, лінія 2 – температурна зміна пружного модуля і тангенса кута механічних втрат скловидного селену. Під час досліджень здійснювалося неперервне вимушене деформування зразка із вказаними вище параметрами. Механічні параметри зразка визначалися (програмно) із часових залежностей деформації та зовнішньої механічної сили та петель механічного гістерезису. Відносні похибки вимірювань E і $tg\delta$ склали 2 % і 5 % відповідно.

Із рис 2 видно, що при зростанні температури зразка скловидного селену в інтервалі $-50\text{ }^{\circ}\text{C} - 36\text{ }^{\circ}\text{C}$ пружний модуль лінійно зменшується за законом $E(t)=9,95 - 0.03*t$ (ГПа), t - температура.

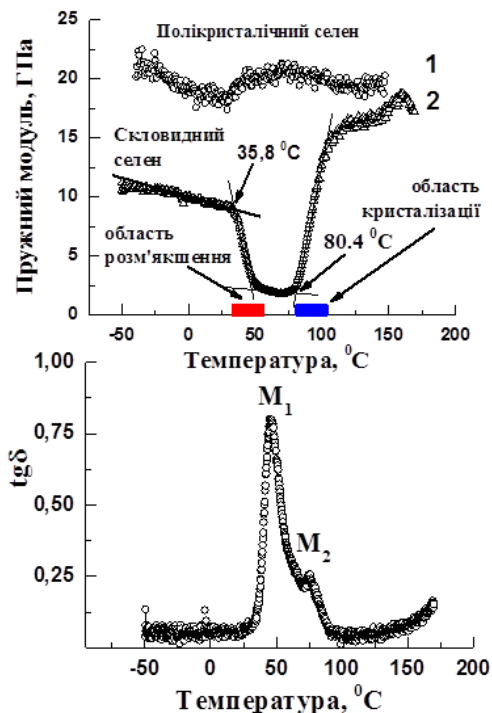


Рис.2. Температурні залежності модуля Юнга і тангенса кута механічних втрат $tg\delta$ селену.

В інтервалі $36\text{ }^{\circ}\text{C} - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається швидке зменшення пружного модуля (стрибок вниз), яке супроводжується сильним дисипативним процесом з максимумом $tg\delta_m = 0.72$ при температурі максимуму $t_{max1} = 46.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вказані особливості змін механічних параметрів скловидного селену відбуваються в інтервалі температури його склування ($T_g=41\text{ }^{\circ}\text{C}$). Точку злому ($t=35.6\text{ }^{\circ}\text{C}$) на залежності $E(t)$ можна вважати початком інтервалу

розм'якшення, а $t_{max1} = 46.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температурою α -процесу механічної релаксації [5,9,10].

При подальшому зростанні температури в інтервалі $50\text{ }^{\circ}\text{C} - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ пружний модуль майже не змінюється і має низьке числове значення $E=1.94$ ГПа. Цей інтервал температур можна вважати областю високої еластичності селену.

Хід температурних залежностей E і $tg\delta$ скловидного селену в інтервалі розм'якшення відповідає змінам вказаних параметрів стекол, полімерів у області релаксаційних переходів [11]:

$$E' = E_r - \frac{\Delta E}{1 + \omega^2 \tau^2 (T)} \quad (8)$$

$$E'' = \frac{\Delta E \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2 (T)} \quad (9)$$

τ - час релаксації.

В результаті розм'якшення селену відносно зменшення його пружного модуля становило: $\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_{nr} - E_r}{E_{nr}} = 0.73$, де $E_{nr} = 8.73$

ГПа – нерелаксований пружний модуль, $E_r = 2.33$ ГПа – зрелаксований пружний модуль.

При зростанні температури вище $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ пружний модуль селену починав різко зростати в інтервалі $80\text{ }^{\circ}\text{C} - 105\text{ }^{\circ}\text{C}$. В цьому інтервалі температур числове значення E зросло від 1.94 ГПа до 16.42 ГПа. Дане явище може бути пов'язане з процесом кристалізації скловидного селену. З рис.2. видно, що температура початку кристалізації $t_{kr} = 80.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Можна припустити. Що в об'ємі розм'якшеного скла починають зароджуватися мікрочастинки, число і об'єм яких з ростом температури зростає. Це і призводить до стрімкого зростання механічної жорсткості зразка. Зростання пружного модуля (стрибок вверх) в цьому інтервалі температур супроводжується появою максимуму на залежності $tg\delta(t)$ при $t_{max2} = 74.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ висотою $tg\delta_m=0.18$.

Більш повільне зростання модуля пружності в інтервалі $105\text{ }^{\circ}\text{C} - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ може бути пов'язане із завершенням процесу кристалізації та утворення суцільної

мікрокристалічної структури внаслідок зрощення між собою мікрокристалів, що ще більше підвищує механічну жорсткість зразка полікристалічного селену (Рис.2.). Вимірювання пружного модуля цього ж зразка в процесі охолодження (рис.2 крива 1) показує, що в інтервалі склування та області високоеластичності не відбувається ніяких (характерних для скловидного селену) змін на залежності $E(t)$. Тобто зразок є полікристалічним без присутності скловидної фази.

З рис.2. видно, при $t > 160$ °C пружний модуль (уже закристалізованого селену) починає спадати, що може свідчити про послаблення жорсткості зразка внаслідок наближення до температури плавлення (217 °C).

Низькі значення E та наявність площадки на залежності $E(t)$ в інтервалі температур $t_{\alpha} - t_{kr}$ свідчить про те, що селен знаходиться у високоеластичному деформаційному стані [12]. В області максимуму $tg\delta$ при температурі 46.5 °C дисипативний процес є релаксацийним і обумовлений повним розморожуванням рухливості структурних елементів - ланцюжків та кілець селену [13, 14]. Другий дисипативний процес з температурою максимуму при 74.6 °C має не релаксацийну природу і пов'язаний із кристалізаційними процесами у зразку селену. При пониженні частоти деформування до 0.01 Гц температура максимуму t_{max1} понижується до 37 °C, в той час як t_{max2} практично не змінюється. При термоактиваційних релаксацийних процесах час релаксації залежить від температури по закону:

$$\tau_{\sigma} = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}} \quad (10)$$

де U – енергія активації релаксацийного процесу, τ_0 – граничний час релаксації. Максимуми на залежностях $tg\delta(T)$ обумовлені резонансним поглинанням енергії зовнішнього механічного поля частинками-релаксаторами. Провівши вимірювання температур максимумів T_1, T_2 при різних частотах деформування f_1, f_2 із умови максимуму $\omega\tau=1$ була знайдена

енергія активації релаксацийного процесу за формулою:

$$U = k \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (11)$$

де k – стала Больцмана. Отримана енергія активації $U=3.7$ еВ. За формулою

$$\ln(\tau_0) = -0.5 \cdot \left[\ln(4\pi^2 f_1 f_2) + \frac{U}{k} \cdot \frac{T_2 + T_1}{T_1 \cdot T_2} \right] \quad (12)$$

був знайдений граничний час релаксації τ_0 : $lg(\tau_0)=-59$.

З рис.2. видно, що в селені в інтервалі температур -50 °C - 170 °C можна виділити три складові процесу поглинання енергії зовнішнього механічного поля: релаксацийну, кристалізаційну і фонову (рис.3.).

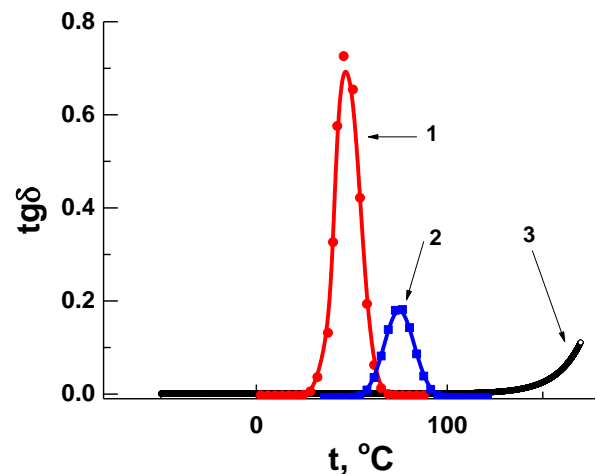


Рис. 3. Окремі складові дисипації механічної енергії в скловидному селені в області розм'якшення та кристалізації: крива 1 – релаксацийна складова (α -процес механічної релаксації), крива 2 – кристалізація скловидного селену, крива 3 – фонові механічні втрати.

Фонові механічні втрати (рис.3. крива 3) можна апроксимувати експоненціальною залежністю: $Q_f^{-1} = Q_o^{-1} e^{\frac{U_f}{kT}}$. Енергія активації фонових втрат $U_f \approx 1$ еВ.

Висновки

Таким чином, методом ДМА отримані температурні залежності

пружного модуля і тангенса кута механічних страт скловидного селену в областях розм'якшення та кристалізації. Показана наявність високоеластичного стану в скловидному селені в області

температур $t_{\alpha} - t_{kr}$ та процесу кристалізації в інтервалі $80^{\circ}\text{C} - 105^{\circ}\text{C}$. В полікристалічному селені характерні для скловидного стану дисипативні процеси відсутні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тарасов В.В. Проблемы стеклообразного состояния. М.:РХКУ им. Д.И. Менделеева, 1999, 157 с.
2. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986, 235 с.
3. F.Q. Meng, J. Geng, M. F. Besser, M. J. Kramer and R. T. Ott. Glass transition in a marginal glass-forming alloy studied by dynamic mechanical analysis. // *Journal of Applied Physics* 116, 223505 (2014) 223505-1 - 223505-4.
4. Edward Bormashenko, Roman Pogreba, Semion Sutovskya, Avigdor Sheshnev', Victor Lustemik and Alexander Voronel Study of properties of Se-based infrared chalcogenide glasses using dynamical mechanical analysis. // *Laser Crystals, Glasses and Nonlinear Materials Growth and Characterization*, Yehoshua Y. Kalisky, Editor, *Proceedings of SPIE* Vol. 4970 (2003) 110-117.
5. В.С.Биланич, А.А.Горват, И.Д. Туряница, В.П. Пинзеник. "Процессы механической релаксации в стеклообразном селене." // *Укр. Физ. Журн.*, 1992, т.37, №1, с.124-128.
6. Биланич В.С., Горват А.А. Высокотемпературный релаксационный переход в халькогенидах мышьяка. // *Физ. и хим. стекла*, 1998, Т.23, №6, с.825-829.
7. В.С. Биланич, В.Б. Онищак, И.И. Макауз, В.М. Ризак. Внутреннее трение в стеклообразных полупроводниках системы Ge-As-Se. // *ФТТ*, 2010, том 52, вып. 9, с.1698-1706.
8. TMA Thermomechanical Analyzer. // *TMA Q Series Getting Started Guide*, Revision D Issued November 2006, 58 p.
9. A. N. Kabanskaya, M. R. Kiselev, A. I. Vargunin, S. A. Kozyukhin, V. A. Lomovskoi. Relaxation Processes in Glassy Selenium. // *Inorganic Materials*, 2012, Vol. 48, No. 3, pp. 309-312.
10. Козюхин С.А. Деформация стеклообразного селена выше температуры размягчения. // *Неорганические материалы*, 2005, том.41, №5, с.1-4.
11. Физическая акустика. / Под ред. У. Мэзона. – т. 3, ч. А. ²Влияние дефектов на свойства твёрдых тел². – М.: Мир, 1969. - 579 с.
12. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров: Учеб пособие для вузов.- М.: Высш. школа, 1983.-391 с.
13. T. Scorigno, W. Steurer, S.N. Yannopoulos, A. Chrissanthopoulos, M. Krisch, G. Ruocoli & T. Wagner. Vibrational dynamics and surface structure of amorphous selenium // *Nature communications*, 2:195 2011, p.1-7.
14. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твёрдые тела. М.:Мир, 1986.-558 с.

Стаття надійшла до редакції 17.11.2018 р.

В.В. Биланич¹, К. Csach², К. Flachbart², В.С. Биланич¹, В.М. Ризак¹

¹Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, ул. Волошина, 54

²Institute of Experimental Physics, 040 01 Kosice, Watsonova 47, Slovak Republic

e-mail: vvbilanych@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗМЯГЧЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СЕЛЕНА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Исследованы температурные зависимости упругого модуля и тангенса угла механических потерь стеклообразного и поликристаллического селена в интервале размягчения и кристаллизации. Измерения проведены в режиме вынужденных колебаний на частоте 0.5 Гц при помощи прибора Q400 TMA. Обнаружены эффекты температурного размягчения стекла и возрастание упругого модуля при кристаллизации в интервале $T > T_g$. Определены параметры релаксационного процесса стеклообразного селена при размягчении.

Ключевые слова: халькогенидное стекло, селен, динамический механический анализ, упругий модуль, релаксация.

V.V. Bilanych¹, K. Csach², K. Flachbart², V.S. Bilanych¹, V.M. Rizak¹

¹Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

²Institute of Experimental Physics, 040 01 Kosice, Watsonova 47, Slovak Republic

e-mail: vvbilanych@gmail.com

INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF SOFTENING AND CRYSTALLIZATION OF GLASSY SELENIUM BY DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS METHOD

Purpose. The purpose of this work was the investigation of mechanical characteristics of glassy and polycrystalline selenium in glass transition and crystallization regions by dynamic mechanical analysis method and also the determination of relaxation parameters and establishing the mechanism of dissipative processes in selenium above its softening temperature.

Methods. It was measured the mechanical loss tangent and dynamic modulus of elasticity as functions of temperature. Measurement of these parameters were performed in the mode of forced bending oscillations at a frequency of 0.5 Hz using the Q400 TMA device at a temperature range 220 K - 450 K.

Results. In glassy selenium in softening temperature region the a-process of mechanical relaxation with a relative decrease of the elastic module $\Delta E/E = 0.73$ was found. Rapid increase in the elastic modulus due to the crystallization processes of glassy selenium in the interval 353 K - 378 K was observed. Cooling of selenium sample from 450 K to 220 K did not reveal of glassforming effects on the temperature dependences of the elastic modulus and the mechanical loss tangent: a sample of selenium was polycrystalline. Maxima are observed in the temperature dependences of the tangent of the angle of mechanical losses at the α -process of relaxation and crystallization of glassy selenium.

Conclusions. In the temperature dependence of the elastic module of glassy selenium a high elasticity plateau was found. The presence of a highly elastic state in glassy selenium in the temperature range 325 K-350 K and crystallization process in the range of 353 K-378 K are shown. In polycrystalline selenium there are no dissipative processes that are characteristic of the glasslike state.

Keywords: chalcogenide glass, selenium, dynamic mechanical analysis, elastic modulus, relaxation.

REFERENCES

1. Tarasov, V.V. (1999) "Problems of the glassy state." [Problemy stekloobraznogo sostoyania] - RCHU them. DI. Mendeleev, Moscow, 157 p.
2. Bartenev, G.M., Sanditov, G.M. (1986). "Relaxation processes in glassy systems". [Relaxationnyye processy v stekloobraznykh sistemakh] - Nauka, Novosibirsk, 235 p.
3. F.Q. Meng, J. Geng, M. F. Besser, M. J. Kramer and R. T. Ott. "Glass transition in a marginal glass-forming alloy studied by dynamic mechanical analysis." //Journal of Applied Physics 116, 223505 (2014) p.223505-1 - 223505-4.
4. Edward Bormashenko, Roman Pogreba, Semion Sutovskya, Avigdor Sheshnev', Victor Lustemik and Alexander Voronel "Study of properties of Se-based infrared chalcogenide glasses using dynamical mechanical analysis." //Laser Crystals, Glasses and Nonlinear Materials Growth and Characterization, Yehoshua Y. Kalisky, Editor, Proceedings of SPIE Vol. 4970 (2003) p.110-117.
5. Bilanych, V.S., Gorvat, A.A., Turyanytsa, I.D., Pynzenyk, V.P., (1992) "The processes of mechanical relaxation in glassy selenium." [Processy mekhanicheskoy relaksacii v stekloobraznom selene] Ukr. Fiz. Journ [Ukr. Fiz. Zhurn.] 37 (1), p.124-128.
6. Bilanych, V.S., Gorvat, A.A., (1998) "High-temperature relaxation transition in arsenic chalcogenides" [Vysoko temperaturnyj relaksacionnyj perekhod v khalkogenidakh myshjaka] Fiz. and chem. of glass [Fiz.i khim. stekla] 23 (6) p.825-829.
7. Bilanych, V.S., Onyshchak, V.B., Makauz, I.I., Rizak, V.M. (2010) "Internal friction in glassy semiconductors of the Ge – As – Se system." [Vnutrennee trenije v stekloobraznykh poluprovodnikakh sistemy Ge – As – Se] Phys. Of solid state [Fizika tverdogo tela] 52 (9) p.1698-1706.
8. "TMA Thermomechanical Analyzer" (2006) TMA Q Series Getting Started Guide, Revision D Issued November, 58 p.
9. N. Kabanskaya, M. R. Kiselev, A. I. Vargunin, S. A. Kozyukhin, V. A. Lomovskoi. (2012) Relaxation Processes in Glassy Selenium. Inorganic Materials 48 (3) p. 309–312.
10. Kozyukhin, S.A. (2005) "Deformation of glassy selenium above the softening temperature" [Deformatsiya stekloobraznogo selena vyshe temperatury razmagcheniya] Inorganic materials [Neorganicheskie materialy] 41 (5) p.1-4.
11. Physical Acoustics, Ed. by W. P. Mason (Academic, New York, 1964; Mir, Moscow, 1969), Vol. 3, Part A. - 579 p.
12. Bartenev, G.M., Zelenev, Yu.V. (1983) "Physics and mechanics of polymers" [Fizika i mekhanika polimerov] - Higher school, Moscow 391 p.
13. Scopigno, T., Steurer, W., Yannopoulos, S.N., Chrissanthopoulos, A., Krisch, M., Ruocol, G., Wagner, T. (2011) "Vibrational dynamics and surface structure of amorphous selenium" Nature communications 195 (2) p.1-7.
14. Felts, A. (1986) "Amorphous and glassy inorganic solids" [Amorfnye i stekloobraznye neorganicheskie tverdye tela] Mir, Moscow 558 p.