

ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСТКИ ФЛУКТУАЦІЙНОГО ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ В СТЕКЛАХ СИСТЕМ As-S(Se)

Т.Д.Мельниченко

Ужгородський національний університет,
вул., Волошина, 32, Ужгород, 88000

Частка флуктуційного вільного об'єму f_g , замороженого при температурі склування T_g ($f_g = V_f/V$), визначалася з експериментальних досліджень температурної залежності в'язкості стекел As-S(Se) шляхом чисельної інтерпретації рівняння Фогеля – Фульчера – Таммана (ФФТ) і із формули $\Delta\alpha T_g = f_g \ln(1/f_g)$. Значення f_g , отримані таким шляхом, добре узгоджуються між собою. Показано, що своєрідна будова каркасу сітки халькогенідних стекел зумовлює інше, відмінне від того, яке спостерігається в кисневмісних стеклах, співвідношення між часткою флуктуційного вільного об'єму f_g і ґратковим параметром Грюнайзена γ_L .

Згідно з новим підходом до інтерпретації флуктуційного вільного об'єму в в'язко-пружних властивостях полімерів і стекел, важливу роль відіграє флуктуційний вільний об'єм за Френкелем–Ейрінгом V_f ($V_f = V_h N_h$), який складається з N_h об'ємів флуктуційних мікропорожнин V_h , утворення яких розглядається як локальне коливне збудження, зумовлене флуктуційним відхиленням віддалі між сусідніми кінетичними одиницями від середнього значення r_0 , що відповідає максимуму сили міжатомної взаємодії F_m [1, 2]

$$V_h = (\langle X_m^2 \rangle \langle Y_m^2 \rangle \langle Z_m^2 \rangle)^{1/2}, \quad (1)$$

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. У ролі кінетичної одиниці в аморфних полімерах виступає невеличка ділянка (ланка) ланцюгової макромолекули, а в неорганічних стеклах – містковий або немістковий іон кисню в стеклах, що містять кисень [3], або халькогену в халькогенідах [4]. Число мікропорожнин N_h при цьому розглядається як число збуджених кінетичних одиниць, відповідальних за ряд явищ, у тому числі і за процес склування.

Об'ємна частка флуктуційного вільного об'єму f визначається концентрацією мікропорожнин N_h/N :

$$f = \frac{V_h}{v} \left(\frac{N_h}{N} \right) = \frac{V_h}{v} \exp \left(- \frac{E_h + V_h P}{kT} \right), \quad (2)$$

де E_h – енергія утворення мінімальної мікропорожнини, рівна роботі граничного зміщення кінетичної одиниці $E_h = p_{im} V_h$, що виконується проти максимального внутрішнього тиску $p_{im} = F_m/r_0^2$, $v = V/N$ – об'єм, що припадає на одну кінетичну одиницю.

Для оцінки величини частки флуктуційного вільного об'єму f_g , замороженого при температурі склування T_g , зазвичай використовують експериментальні дослідження температурної залежності в'язкості стекел і їхніх розплавів, застосувавши одне з емпіричних рівнянь [3], які неявно враховують ту обставину, що енергію активації не можна виразити простою лінійною температурною залежністю, або з формули

$$\Delta\alpha T_g = f_g \ln(1/f_g). \quad (3)$$

Мета даної роботи – показати можливість оцінки f_g за даними про коефіцієнт Пуассона μ для халькогенідних

стекло систем As – S(Se), в яких сітка утворюється переважно ковалентними зв'язками. Для цього проведено порівняння значень f_g , отриманих чисельною інтерпретацією рівняння температурної залежності в'язкості Фогеля–Фульчера–Таммана (ФФТ) і обчислених з формули (3).

Температурна залежність в'язкості стекло систем As – S(Se) [4,5] добре описується рівнянням Фогеля–Фульчера–Таммана. Його інтерпретація в рамках концепції вільного об'єму дає можливість представити у явному виді зв'язок в'язкості розплаву і параметрів теорії вільного об'єму [3]:

$$\eta = A \exp \left[\frac{B}{(T - T_o)} \right] \quad (4)$$

Відповідно до цієї концепції параметри T_o і B мають такий зміст: $T_o = T_g - f_g/\alpha_f$, $B = 1/\alpha_f$, звідки частку флуктуаційного вільного об'єму f_g , замороженого нижче температури склування T_g , і коефіцієнт теплового розширення вільного об'єму скла α_f , який пов'язаний зі збільшенням кількості мікропорожнин при нагріванні розплаву, можна розрахувати за даними про параметри рівняння ФФТ:

$$f_g = (T_g - T_o)/B \quad (5)$$

$$\alpha_f = 1/B \quad (6)$$

Для цього рівняння ФФТ подаємо у вигляді: $\ln \eta/A = B/(T - T_o)$ і записуємо його, підставляючи значення пари T_i і η_i ($i = 1,2,3$), для трьох точок експериментальної залежності $\eta(T)$. Простими перетвореннями (попередньо виключаючи невідомі B і A) отриманих у такий спосіб рівнянь знаходимо T_o , а потім поперемінно A_j і B_j . Аналогічно виконуємо процедуру визначення параметрів T_o , A_j і B_j ще для ряду наборів j ($j = 1,2,\dots$) з трьох точок. Паралельно розв'язується обернена задача апроксимації залежності $\eta(T)$ за знайденими значеннями B_j , A_j і T_o . З отриманого сімейства розв'язків ви-

бирається той набір шуканих параметрів, що задовольняє і пряму, і обернену задачі (в розумінні стійкості) на обраному проміжку залежності. Похибка апроксимації експериментальних даних запропонованим рівнянням становить у середньому біля 2%.

З іншого боку відомо, що величина добутку $\Delta\alpha T_g$ дорівнює відносній зміні об'єму $\Delta V/V$ при тепловому розширенні в інтервалі $0 \text{ К} - T_g$: $(V_{ol} - V_{og})/V_g$, де V_{og} і V_{ol} – об'єми скла і рідини, екстрапольовані до 0 К. Добуток $\Delta\alpha T_g \cong \alpha_f T_g$, де $\Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_g)$ – стрибок коефіцієнта теплового розширення при температурі склування T_g , є функцією тільки частки флуктуаційного вільного об'єму f_g (див. формулу (3)) [3]. Крім того, в роботах [6, 7] автори звернули увагу на взаємозв'язок $\Delta\alpha T_g$ (і f_g у силу $\Delta\alpha T_g \sim f_g$) з коефіцієнтом Пуассона μ :

$$\Delta\alpha T_g \cong \frac{(1-2\mu)^2}{2(1+\mu)} \quad (7)$$

Для обчислення частки флуктуаційного вільного об'єму f_g за даними про коефіцієнт Пуассона μ прирівнюємо праві частини формул (3) і (7). Отримане таким чином трансцендентне рівняння [8]

$$f_g \ln(1/f_g) = \frac{(1-2\mu)^2}{2(1+\mu)} = K \quad (8)$$

розв'язують методом послідовних наближень, представивши його у виді, зручному для побудови збіжного процесу уточнення, а саме:

$$f_g^n = 1/2(f_g^{n-1} - K \ln(1/f_g^{n-1})) \quad (9)$$

Щоб досягти необхідної точності, достатньо виконати до восьми послідовних ітерацій, починаючи з $f_h^0 = 0.02$.

З таблиці видно, що розраховані за даними про параметри рівняння ФФТ значення f_g узгоджуються з f_g , розрахованими за даними про коефіцієнт Пуассона μ (табл. 1). Частка флуктуаційного

вільного об'єму f_g залежить від ступеня жорсткості сітки скла [8], тобто величина f_g у кожного скла має цілком певні значення, які практично не міняються нижче

T_g . Необхідні дані про температурні залежності в'язкості, пружні властивості і параметри теорії вільного об'єму взято з публікацій [4, 5, 8].

Таблиця 1. Параметри теорії вільного об'єму халькогенідних стекел, розрахованих за даними про параметри B і T_0 рівняння ФФТ і коефіцієнт Пуассона μ .

Склад ат. %	μ	f_g (12)	E_h , кДж/моль	$V_h 10^6$, м ³ /моль	T_0 , К	B	f_g (7)	E_h , кДж/моль	$V_h 10^6$, м ³ /моль	$N_h 10^{-26}$, м ⁻³	γ_L
As ₁₀ S ₉₀	0,376	0.004	13.8	56.6	-	-	-	-	-	0.3	6.83
As ₂₀ S ₈₀	0,305	0.014	13.0	28.2	311	969.1	0.016	12.5	22,9	3.0	3.21
As ₂₈ S ₇₂	0,289	0.017	13.8	23.1	198	8490.6	0.019	13.5	20,6	4.4	2.77
As ₄₀ S ₆₀	0,290	0.017	15.4	17.6	239	9394.5	0.022	14.4	13,3	5.7	2.80
As ₅ Se ₉₅	0,326	0.010	12.1	26.8	306	259.7	0.015	11.0	17,7	2.2	3.91
As ₁₀ Se ₉₀	0,331	0.009	13.8	29.5	298	297.9	0.019	11.6	14,3	1.2	4.05
As ₂₀ Se ₈₀	0,308	0.013	13.6	21.4	-	-	-	-	-	3.5	3.28
As ₃₀ Se ₇₀	0,290	0.017	13.8	17.2	242	5553.0	0.022	12.9	12,9	6.0	2.80
As ₄₀ Se ₆₀	0,260	0.025	14.0	12.9	240	10855.0	0.019	15.0	16,8	11.5	2.16
As ₅₀ Se ₅₀	0,300	0.015	15.6	23.4	191	15218.7	0.015	15.4	22,7	4.0	3.06

Крім того, у стеклах, побудованих із гнучких ланцюгів і кілець халькогену (скла з малим вмістом миш'яку), величина f_g менша, а отже, меншим повинен бути і вільний об'єм для перегрупування кінетичних одиниць. У стеклах же, побудованих із пірамід AsS_{2/3}(Se_{2/3}), пов'язаних між собою атомами миш'яку, частка замороженого при температурі склування T_g флуктуаційного об'єму f_g більша. Отже з ростом вмісту миш'яку в халькогенідних стеклах росте ступінь зв'язності (жорсткості) каркаса сітки скла

Примітно те, що в даних системах можна розрізнити концентраційні області складів із перевагою кінетичних одиниць одного структурного типу зі своїм значенням f_g : у стеклах із незначним (до 10% ат.) вмістом миш'яку f_g знаходиться в межах 0.004–0.010, а в стеклах складу, близького до стехіометричного, величина f_g коливається в межах 0.013–0.025. Більші значення f_g відносяться до стекел сульфідної системи. Як видно з табл. 1, умова сталості f_g не виконується для стекел досліджуваних систем.

Частка флуктуаційного вільного об'єму f_g залежить від об'єму мікропорожнини V_h , і від кількості мікропорожнин в одиниці об'єму $n_h = N_h/V$ [1]:

$$f_g = V_h n_h \quad (10)$$

У свою чергу n_h є функцією величини V_h за рахунок експоненціальної залежності $N_h(V_h)$ (див. формулу 2). При цьому, виходячи з уявлення про те, що утворення флуктуаційної мікропорожнини зумовлене флуктуаційним відхиленням віддалі між сусідніми кінетичними одиницями від середнього значення r_0 ($\langle \Delta r_m^2 \rangle \sim V_h$) і критичне середньоквадратичне зміщення кінетичної одиниці $\langle \Delta r_m^2 \rangle$, і об'ємна концентрація збуджених кінетичних одиниць n_h у різних скловидних систем може бути неоднакова [1]. Це і спостерігається в нашому випадку (табл. 1).

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

$F_m(X)$, об'єм флукуційної мікропорожнини V_h , а отже і f_g є функцією ґраткового параметра Грюнайзена γ_L : з ростом γ_L частка вільного об'єму f_g зменшується, а об'єм мікропорожнини V_h досліджуваних систем збільшується.

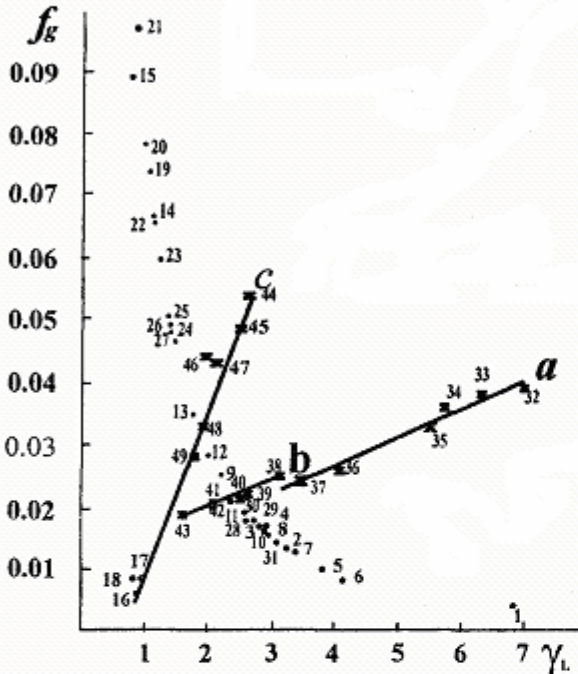


Рис. 1. Залежність частки флукуційного вільного об'єму f_g від ґраткового параметра Грюнайзена γ_L . 1 – $As_{10}S_{90}$; 2 – $As_{20}S_{80}$; 3 – $As_{28}S_{72}$; 4 – $As_{40}S_{60}$; 5 – $As_{05}Se_{95}$; 6 – $As_{10}Se_{90}$; 7 – $As_{20}Se_{80}$; 8 – $As_{30}Se_{70}$; 9 – $As_{40}Se_{60}$; 10 – $As_{50}Se_{50}$; 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 – $Ge_{33.3}S_{66.6}$; 16 – $Cd_{40}As_{60}$; 17 – $Cd_{33.3}As_{66.7}$; 18 – $Cd_{30}As_{70}$; 19 – $Sb_{39}O_{58}Cl_3$; 20 – $Sb_{39}O_{56}Cl_5$; 21 – $Sb_{39}O_{55}Cl_6$; 22 – $Sb_{39}O_{58}Br_3$; 23 – $Sb_{39}O_{56}Br_5$; 24 – $Sb_{39}O_{55}Br_6$; 25 – $Sb_{39}O_{58}I_3$; 26 – $Sb_{39}O_{56}I_5$; 27 – $Sb_{39}O_{55}Cl_6$; 28 – $As_{36}Sb_4O_{60}$; 29 – $As_{32}Sb_8O_{60}$; 30 – $As_{24}Sb_{16}O_{60}$; 31 – $As_{24}Sb_{18}O_{58}$; 32 – поліакрилат; 33 – полівінілацетат; 34 – полівінілхлорид; 35 – полістирол; 36 – полібутадієн; 37 – поліізопрен; 38 – $Cs_2O \cdot 3V_2O_3$; 39 – телевізійний екран 8209; 40 – телевізійна трубка 8198; 41 – $Na_2O \cdot 3V_2O_3$; 42 – скло "Керан" 8558; 43 – $Li_2O \cdot 3V_2O_3$; 44 – важкий флінт SF64; 45 – флінтглас F51; 52 – важкий флінт SF16; 53 – флінтглас F2; 54 – скло для спайв з коваром 8250; 55 – скло "Дуран – 50" 8330.

Примітка. Використано дані публікацій [8] (1–31); [6] (32–55).

На рис.1 наведено залежність f_g від γ_L для халькогенідних, оксогенідних, оксогалогенідних стеклок та стеклок системи Cd–As, в яких сітка утворюється переважно ковалентними зв'язками, а також багатокомпонентних силікатних стеклок і полімерів. Як видно з рисунка, залежність f_g від γ_L є лінійною для полімерів (a) та ще двох груп кисневмісних стеклок (силікатні стеклок з сітчастою структурою (c) і лужноборатні та деякі багатокомпонентні технічні стеклок (b)). Близько до прямої залежності f_g від γ_L силікатних стеклок лягають точки, які відповідають стеклам із системи Cd–As (точки 16–18). Досліджувані нами трикомпонентні халькогенідні стеклок разом з низькокоординуваними халькогенідами та оксо- і оксогалогенідами теж характеризуються лінійною залежністю частки флукуційного вільного об'єму f_g від ґраткового параметра Грюнайзена γ в межах однієї системи.

Отже, визначення частки флукуційного об'єму f_g за даними про коефіцієнт Пуассона μ для стеклок в системах As – S(Se) цілком можливе. Значення f_g , отримані таким шляхом, добре узгоджуються зі значеннями f_g , визначеними за допомогою рівняння Фогеля–Фульчера–Таммана.

На параметри f_g і V_h істотно впливає нелінійність сил взаємодії між кінетичними одиницями, мірою якої служить параметр Грюнайзена γ_L . Своєрідна будова каркасу сітки в стеклах, у яких сітка утворюється переважно ковалентними зв'язками, зумовлює інше, відмінне від того, яке спостерігається в кисневмісних стеклах, співвідношення між часткою флукуційного вільного об'єму f_g і ґратковим параметром Грюнайзена γ_L .

Література

1. Д.С.Сандитов, С.Ш.Сангадиев, *Высокомол. Соед. А.* **41**, 977 (1999).
2. Д.С.Сандитов, С.Ш.Сангадиев, *Физ. и хим. стекла.* **24**, 417 (1998).
3. Д.С.Сандитов, Г.М.Бартенев. *Физические свойства неупорядоченных структур* (Наука, Новосибирск, 1982).
4. С.В.Немилов. *Физ. и хим. стекла.* **5**, 398 (1975).
5. С.В.Немилов, Г.Т.Петровский, *Журн. прикл. химии.* **36**, 977 (1963).
6. М.Соенен, *Glastechn. Ber.* **50**, 74 (1977).
7. Д.С.Сандитов, В.В.Мантатов, *Физ. и хим. стекла.* **17**, 174 (1991).
8. Т.Н.Мельниченко, Я.П.Куценко, В.И.Феделеш, И.М.Юркин, Т.Д.Мельниченко, *Физ. и хим. стекла.* **27**, 449 (2001).

DETERMINATION OF FREE VOLUME FRACTION IN THE GLASSES OF As-S(Se) SYSTEM

T.D.Melnichenko

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

The fluctuation of free volume fraction f_g , frozen at the glass-formation temperature T_g ($f_g = V_f/V$), was determined from the experimental studies of thermal dependence of viscosity in As-S(Se) glasses by numeric interpretation of Vogel-Fulcher-Tamman equation and from the formula $\Delta\alpha T_g = f_g \ln(1/f_g)$. Thus obtained values of f_g well agree with each other. It is shown that the original structure of the network core of chalcogenide glasses results in the ratio between the free volume fraction f_g and Gruneisen lattice parameter γ_L , different from those observed in oxide glasses.