

# ПАРАМЕТРИ ТЕОРІЇ ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ СТЕКОЛ З ТРИГОНАЛЬНОЮ ЛОКАЛЬНОЮ КООРДИНАЦІЄЮ

Т.М.Мельниченко<sup>1</sup>, Т.Д.Мельниченко<sup>1</sup>, Я.Я.Коцак<sup>2</sup>,  
Я.П.Куценко<sup>2</sup>, П.П.Пуга<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ужгородський національний університет,  
вул., Волошина, 32, Ужгород, 88000

<sup>2</sup> Міжвідомча лабораторія екологічних проблем  
та радіаційної безпеки Карпатського регіону,  
вул. Університетська 21, Ужгород, 88000

<sup>3</sup> Інститут електронної фізики НАН України,  
вул. Університетська 21, Ужгород, 88000

За даними про величини пружних модулів  $(E, \mu)$  і температури склування  $T_g$  обчислено енергію утворення мікропорожнини  $E_h$ , об'єм мікропорожнини  $V_h$ , внутрішній тиск  $p_{im}$  та частку флуктуаційного вільного об'єму  $f_g$  в халькогенідних та оксогалогенідних стеклах. Встановлено емпіричну залежність величини  $(1-2\mu)$  від об'єму мікропорожнини  $V_h$ .

З-посеред кінетичних підходів до процесу склування, які базуються на введенні одного внутрішнього параметра  $V_f$  ( $V_f$  – флуктуаційний вільний об'єм за Френкелем-Ейрінгом, який складається з  $N_h$  об'ємів флуктуаційних мікропорожнин  $V_h$ ) вирізняється концепція флуктуаційного вільного об'єму [1–3]. Вона на теперішній час є однією з найбільш розроблених теорій. В рамках цієї концепції вдалося пояснити і цілком задовільно описати різні властивості аморфних полімерів і стекл, а завдяки новому підходу до інтерпретації поняття про вільний об'єм появилася можливість пояснити і частину протиріч, які спостерігаються між теорією і рядом експериментальних фактів, наприклад, виконання умови склування, яка полягає в сталості об'ємної частки  $f_g$  при температурі склування  $T_g$ , тільки в першому наближенні та ін. [3].

В новій інтерпретації поняття вільного об'єму утворення флуктуаційної мікропорожнини  $V_h$  зумовлене флукту-

аційним відхиленням віддалі між сусідніми кінетичними одиницями від середнього значення  $r_o$ , яке відповідає максимуму сили міжатомної взаємодії  $F_m$ . Такі критичні відхилення міжатомних віддалей від середнього значення нечасті, особливо при низьких температурах (відносний флуктуаційний вільний об'єм скловидних систем  $f_g$  становить всього 2–3 % від загального об'єму системи [2,3]).

Основні параметри цієї теорії (енергія утворення мікропорожнини  $E_h$ , об'єм мікропорожнини  $V_h$ , частка флуктуаційного вільного об'єму  $f_g$  і внутрішній тиск  $p_{im}$ ) обчислюються за експериментальними даними про температуру склування  $T_g$ , коефіцієнт Пуассона  $\mu$  та модуль пружності  $E$  із формул [2]:

$$E_h = \ln(1/f_g)RT_g, \quad (1)$$

$$V_h = [3(1-2\mu)/f_g (RT_g/E)], \quad (2)$$

$$p_{im} = E_h/V_h \quad (3)$$

Величина  $f_g$  зазвичай визначається за допомогою одного з рівнянь для темпера-

турної залежності в'язкості в області  $T_g$ , або із співвідношення

$$\Delta\alpha T_g = f_g \ln(1/f_g), \quad (4)$$

де використовуються коефіцієнти об'ємного теплового розширення нижче  $\alpha_l$  і вище  $\alpha_s$  температури склування  $T_g$  ( $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_s$ ). Наші дослідження показали [4], що для напівпровідникових стеклок з каркасом сітки, який утворюється переважно ковалентними зв'язками, виправдується спосіб обчислення  $f_g$  за даними про  $\mu$  з рівняння (4), якщо врахувати взаємозв'язок величини  $\Delta\alpha T_g$  з коефіцієнтом Пуассона  $\mu$  [2]:

$$\Delta\alpha T_g \cong \frac{(1-2\mu)^2}{2(1+\mu)} \quad (5)$$

В даний час немає чіткого уявлення про природу коефіцієнта Пуассона, тому проведення досліджень для встановлення взаємозв'язку між величиною  $\mu$  і відомими характеристиками твердих тіл має практичну і теоретичну цінність.

В роботі за даними про величини пружних модулів та температури склування обчислені параметри теорії вільного об'єму та розглянуто зв'язок коефіцієнта Пуассона  $\mu$  ряду стеклок, каркас сітки яких побудований переважно ковалентними зв'язками, з середньоквадратичними відхиленнями атомів або груп атомів з рівноважних положень. Необхідні експериментальні дані про величини  $E$ ,  $\mu$  та  $T_g$  взято з роботи [4].

Обчислені з рівнянь (2–5) параметри суттєво залежать від характеру структури досліджуваних стеклок. Стекла бінарних систем As – S(Se) з незначним вмістом миш'яку побудовані з ланцюжків  $S_n(Se_n)$  і кілець  $S_8(Se_8)$ , а стекла цих систем, склад яких близький до складу стехіометричної бінарної сполуки  $As_2S_3(Se_3)$ , побудовані з пірамід  $AsS_{3/2}(Se_{3/2})$ . В області, збагаченій миш'яком, структура скла визначається структурними одиницями  $AsS_{4/2}(Se_{4/2})$ . Структура оксигенідів подібна до структури  $As_2S_3$ . Наявність у  $Sb_2O_3$  галогенів до 6 ат.% не міняє відчутно структури

скла. Структурними одиницями (СО) скловидного  $Sb_2O_3$  є тригональні піраміди  $SbO_{3/2}$ . Кожний атом сурми оточений сімома атомами кисню, що обумовлює перевищуючі нормальні валентності координації атомів у склі, а отже і жорсткості сітки скла [5]. Стекла потрійної системи являють собою статистичну суміш тригональних пірамід  $AsS_{3/2}$  та тетраедрів  $GeS_{4/2}$  [6]. В багатокомпонентних стеклах тетраедричні структурні одиниці  $GeS_{4/2}$  більш активно проявляють свою індивідуальність, ніж тригональні  $AsS_{3/2}$ , тому, навіть в надлишку, піраміди  $AsS_{3/2}$  не можуть повністю визначати властивості каркаса скла.

Стекла оксогалогенідів сурми характеризуються набагато більшими значеннями  $f_g$ , ніж халькогеніди, і невеликими  $V_h$ . Об'єм мікропорожнини в халькогенідних стеклах в декілька раз більший, ніж в силікатних стеклах, а енергія  $E_h$  змінюється в межах 12–16 кДж/моль як для оксигалогенідів, так і для халькогенідів (табл. 1.). Знаходить своє відображення той факт, що оксогалогеніди характеризуються завищеними, в порівнянні до халькогенідів, координаціями атомів, а також те, що тетраедричні СО  $GeS_{4/2}$  мають менший ступінь заповнення простору (густина упакування і координаційні числа): об'єм флуктуаційної мікропорожнини  $V_h$ , що служить мірою середньоквадратичного зміщення атомів  $\langle \Delta r_m^2 \rangle$  в результаті теплових флуктуацій ( $V_h \sim r_o \langle \Delta r_m^2 \rangle$ ), найбільший в стеклах бінарної халькогенідної системи і найменший в стеклах оксохлоридної системи, а величина частки флуктуаційного вільного об'єму навпаки – найбільша в стеклах оксохлоридної системи і найменша в низькокоординуваних халькогенідних стеклах. Ці дані узгоджуються з даними [2], де було зазначено, що полімери з гнучкими ланцюжками мають дещо меншу величину  $f_g$ , ніж полімери, побудовані з жорстких ланцюжків.

Внутрішній тиск  $p_{im}$  приблизно співпадає з мікротвердістю в стеклах ок-

согалогенідів сурми і дещо відрізняється від мікротвердості в халькогенідних стеклах з малим вмістом миш'яку, які характеризуються лінійною структурою.

Було припущено [6], що аналогічно, як в металах, існує залежність  $\mu$  від середньоквадратичних зміщень атомів  $\langle \Delta r_m^2 \rangle$  ( $\Delta r_m = (r_m - r_0)$  – граничне подовження міжатомного зв'язку) і в випадку

неорганічних стекло. На рис.1 і 2 представлено залежність між величиною  $(1-2\mu)$  і  $V_h$  та  $(1-2\mu)$  і відносним об'ємом мікропорожнини  $V_h/v$ , де  $v=V_h/N$  – об'єм, що припадає на одну кінетичну одиницю для досліджуваних стекло. Відношення  $V_h/v$  розраховано з рівності

$$\frac{V_h}{v} = \frac{\ln(1/f_s)}{3\gamma_L} \quad (6)$$

Таблиця 1.  
Коефіцієнт Пуассона та об'єм флуктуаційної мікропорожнини оксогалогенідних і халькогенідних стекло

Склад, ат. %	Порядковий номер	$\mu$	$E \cdot 10^{-8}$ , Па	$F_g$	$b \cdot 10^{-8}$ , моль м <sup>3</sup>	$p_{im} 10^8$ , Па	$V_h \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> моль	$V_h/v$	$E_h$ , кДж моль	$1-2\mu$
Sb <sub>39</sub> O <sub>58</sub> Cl <sub>3</sub>	1	0.166	357.1	0.074	42,92	34.2	3,67	0,51	12.6	0,67
Sb <sub>39</sub> O <sub>56</sub> Cl <sub>5</sub>	2	0.158	364.0	0.080	43,75	35.8	3,47	0,50	12.4	0,68
Sb <sub>39</sub> O <sub>55</sub> Cl <sub>6</sub>	3	0.140	379.3	0.097	45,59	39.9	2,89	0,49	11.5	0,72
Sb <sub>39</sub> O <sub>58</sub> Br <sub>3</sub>	4	0.185	329.1	0.058	45,56	29.0	4,90	0,50	14.2	0,63
Sb <sub>39</sub> O <sub>56</sub> Br <sub>5</sub>	5	0.178	326.5	0.064	39,24	29.7	4,55	0,50	13.5	0,64
Sb <sub>39</sub> O <sub>55</sub> Br <sub>6</sub>	6	0.187	319.3	0.058	38,38	28.0	5,22	0,50	14.6	0,63
Sb <sub>39</sub> O <sub>58</sub> I <sub>3</sub>	7	0.199	306.1	0.051	36,79	25.6	5,93	0,50	15.3	0,60
Sb <sub>39</sub> O <sub>56</sub> I <sub>5</sub>	8	0.205	301.8	0.047	36,27	24.6	6,29	0,49	15.4	0,59
Sb <sub>39</sub> O <sub>55</sub> I <sub>6</sub>	9	0.206	298.7	0.047	35,90	24.2	6,06	0,50	14.6	0,59
As <sub>05</sub> Se <sub>95</sub>	10	0.326	103.4	0.010	12,43	4.5	26,8	0,40	12.1	0,34
As <sub>10</sub> Se <sub>90</sub>	11	0.331	109.9	0.009	13,21	4.7	29,5	0,40	13.8	0,38
As <sub>20</sub> Se <sub>80</sub>	12	0.308	130.0	0.013	15,63	6.4	21,5	0,43	13.6	0,42
As <sub>30</sub> Se <sub>70</sub>	13	0.290	140.8	0.017	16,92	8.1	17,0	0,44	13.8	0,48
As <sub>40</sub> Se <sub>60</sub>	14	0.260	171.2	0.025	20,58	10.9	12,9	0,47	14.0	0,40
As <sub>50</sub> Se <sub>50</sub>	15	0.300	129.3	0.015	15,54	6.6	23,4	0,43	15.6	0,25
Ge <sub>07</sub> As <sub>32</sub> S <sub>61</sub>	16	0.280	170.2	0.019	20,46	9.8	18.0	0,45	17.5	0,44
Ge <sub>13</sub> As <sub>24</sub> S <sub>63</sub>	17	0.250	181.5	0.028	21,81	12.1	13.6	0,48	16.5	0,50
Ge <sub>20</sub> As <sub>16</sub> S <sub>64</sub>	18	0.232	192.9	0.035	23,19	14.0	11.9	0,49	16.6	0,54
Ge <sub>26</sub> As <sub>08</sub> S <sub>66</sub>	19	0.177	208.9	0.065	25,11	19.1	7.5	0,50	14.4	0,65
Ge <sub>33.3</sub> S <sub>66.6</sub>	20	0.149	200.4	0.088	24,09	20.4	7.5	0,49	15.3	0,70

Як видно з рис. 1, залежність  $(1-2\mu)$  від  $V_h/v$  для оксогалогенідних і халькогенідних стекол є лінійною, що свідчить про те, що коефіцієнт Пуассона  $\mu$  цих стекол визначається, головним чином, граничними середньоквадратичними відхиленнями кінетичних одиниць із рівноважних положень  $\langle \Delta r_m^2 \rangle$ .

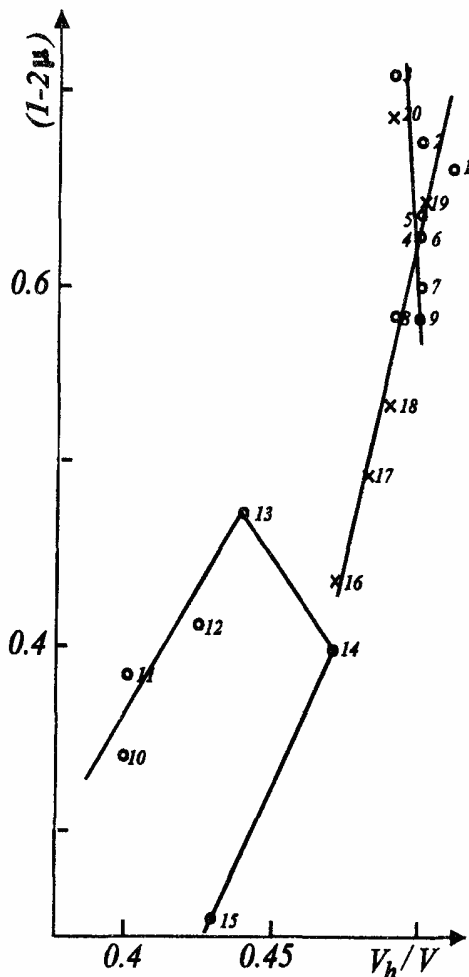


Рис.1 Залежність  $(1-2\mu)$  від відносного об'єму флуктуаційної мікропорожнини  $V_h/v$  для оксогалогенідних (1-9), низько- (10-18) та висококоординуваних (19-24) халькогенідних стекол.

Перевірити зв'язок між  $(1-2\mu)$  і  $V_h$  можна, якщо переписати рівняння (2) в вигляді

$$3(1-2\mu) = \left( \frac{f_g E}{RT_g} \right) V_h \quad (7)$$

Якщо  $\mu$  визначається тільки об'ємом мікропорожнини  $V_h$  відношення  $b = E f_g / RT_g$  повинно бути сталим. Як видно з таблиці, для всіх досліджуваних стекол це відношення є практично сталою величиною в межах однієї системи, а залежність  $(1-2\mu)$  від  $V_h$  – лінійною (рис 2.).

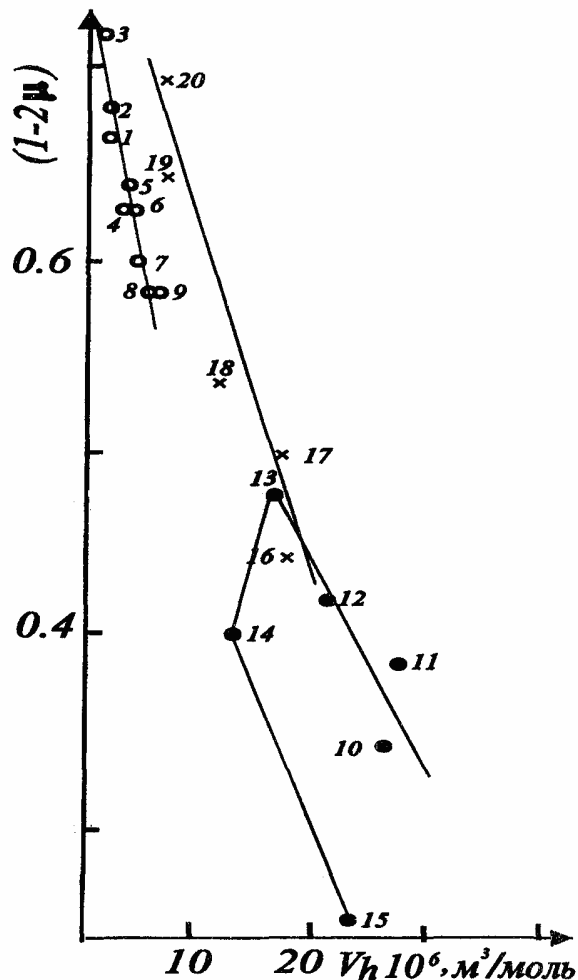


Рис.2. Залежність  $(1-2\mu)$  від об'єму флуктуаційної мікропорожнини  $V_h$  для оксогалогенідних (1-9), низько- (10-18) та висококоординуваних (19-24) халькогенідних стекол. Номери точок відповідають номерам стекол в таблиці.

Спостерігається відмінність залежності  $(1-2\mu)$  від  $V_h/v$  та  $V_h$  (рис.1 і 2) для халькогенідних та оксогалогенідних стекол, каркас сітки яких побудовано переважно із тригонально-зчленованих структурних одиниць типу  $AsS_{3/2}$ , від тієї, яка є

для стекол кисневмісних систем що, очевидно, зумовлюється відсутністю іонного компонента в хімічному зв'язку. Для стекол системи As – Se (точки 10–15) на досліджуваних залежностях спостерігається наявність перегинів, які можна зв'язати із зміною типу структурних одиниць, що переважають в даній області концентрацій.

Таким чином, параметри теорії флуктуаційного вільного об'єму  $f_g$ ,  $V_h$ ,  $E_h$  та  $p_{im}$  суттєво залежать від характеру структурних одиниць, з яких побудований основний каркас сітки досліджуваних стекол. Спостерігається лінійна залежність коефіцієнта Пуассона  $\mu$  неорганічних стекол від граничних середньоквадратичних зміщень кінетичних одиниць із рівноважних положень.

### Література

1. Я.И.Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, (Л.: Наука, 1975).
2. Д.С.Сандитов, Г.М.Бартенев, *Физические свойства неупорядоченных структур*, (Наука, Новосибирск, 1982).
3. Д.С.Сандитов, С.Ш.Сангадиев, *Высокомолекулярные соединения*. С. А. **41**, 1 (1999).
4. Т.Н.Мельниченко, Я.П.Куценко, В.И.Феделеш, И.М.Юркин, Т.Д.Мельниченко, *Физ. и хим. стекла*. **27**, 449 (2001).
5. Я.П.Куценко, *Метастабильные фазовые равновесия и стеклообразование в оксогалогенидных системах*. (УМК ВО, Киев, 1992).
6. Л.Г.Айю, В.Ф.Кокорина, *Опт.-мех. пром-сть*. № 6, 50 (1963).
7. Д.С.Сандитов, М.А.Хинданов, С.Ш.Сангадиев, *Физ. и хим. стекла*. **24**, 752 (1998).

## PARAMETERS OF THE FREE VOLUME THEORY IN GLASSES WITH TRIGONAL LOCAL COORDINATION

**Т.М.Melnichenko<sup>1</sup>, Т.Д.Melnichenko<sup>1</sup>, Ya.Ya.Kotsak<sup>2</sup>,  
Ya.P.Kutsenko<sup>2</sup>, P.P.Puga<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Uzhhorod National University, Voloshyna Str. 54, Uzhhorod, 88000

<sup>2</sup> Laboratory of Environmental Problems and Radiation Security of Carpathian Region, Universytetska St. 21, Uzhhorod, 88000

<sup>3</sup> Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Universytetska St. 21, Uzhhorod, 88000

The energy of microcavity formation  $E_h$ , microcavity volume  $V_h$ , internal pressure  $p_{im}$  and fraction of fluctuational free volume  $f_g$  in chalcogenide and oxyhalide glasses are calculated from the elastic moduli values ( $E, \mu$ ) and glass-formation temperature  $T_g$ . An empirical dependence of  $(1-2\mu)$  value on the microcavity volume is determined.