

ИОНХ

ОХН

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

УДК 532.135.137; 666.11.532.13

КОЗЮХИН СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНА И ЕГО СПЛАВОВ С
ТЕЛЛУРОМ В ИНТЕРВАЛЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

/02.00.04 - физическая химия/

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1988

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР

Научный руководитель: доктор химических наук
С. А. Дембовский

Официальные оппоненты: доктор химических наук
В. Н. Филипович
доктор технических наук, профессор
А. И. Попов

Ведущая организация: Институт физической химии АН СССР

Защита диссертации состоится " _ " _____ 1988г.
в _____ часов на заседании специализированного Совета К 002.37.02
по присуждению ученой степени кандидата химических наук в
Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР

Адрес: 117907, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР

Автореферат разослан " _ " _____ 1988г.

Ученый секретарь
специализированного Совета
кандидат химических наук



Э. Г. Жуков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изучение физико-химических свойств халькогенидных стекол /ХС/ и халькогенидных стеклообразных полупроводников /ХСП/ является одним из важных разделов современной науки о конденсированном некристаллическом состоянии. Классическими объектами для таких исследований являются селен, а также стекла на его основе. В большой степени такой интерес обусловлен использованием этих материалов в качестве активных полупроводниковых слоев в электрофотографии, что, наряду с применением ХС в ИК-оптике, является примером наиболее успешного их промышленного внедрения. Но существует и устойчивый научный интерес к селену как к модельному объекту, т.к. селен является единственным элементарным веществом, обладающим повышенной склонностью к стеклообразованию уже при относительно низких скоростях охлаждения расплава.

Вязкость является одним из основных понятий реологии и, кроме того, это принципиально важное свойство для стекол прежде всего потому, что повышенная вязкость стеклообразующих расплавов по сравнению с нестеклообразующими определяет их тенденцию к переохлаждению без кристаллизации. Это обуславливает научную актуальность исследований вязкотекучего состояния, а также связанных с ним вязкоупругих характеристик. Помимо традиционного подхода при изучении физико-химических свойств стекол, основанного на исследовании диаграмм "состав-свойство", в последнее время начат поиск способов управления параметрами ХСП и ХС посредством внешних воздействий на изучаемые процессы, в том числе и на вязкость. В значительной степени интерес к таким исследованиям вызван развитием современной теории дефектов в некристаллических веществах /ХСП и стеклах/, связывающей особенности их свойств с реализацией дефектов химической связи, при этом дефектные состояния могут быть и парамагнитными, и заряженными. В качестве внешних факторов, помимо температуры, могут быть использованы свет, давление, облучение элементарными частицами, легирование, электрические и магнитные поля.

Работа проводилась в связи с пятилетним планом научно-исследователь-

ских работ ИОНХ АН СССР по теме: Физико-химия и технология халькогенидных стекол - № гос. регистрации 81052447.

Цель работы

1. Выяснение возможности проявления аномалий в реологических свойствах стеклообразных сплавов системы $\text{Se}-\text{Te}$ при малых добавках теллура, зафиксированных ранее другими методами.

2. Поиск экспериментальных условий эффективного воздействия внешних магнитных и электрических полей на вязкое течение селена в интервале метастабильной жидкости.

Для достижения поставленных целей решались следующие методические и научные задачи:

- создание автоматической установки для термомеханических исследований и усовершенствование методики измерения вязкости по методу погружения цилиндрического индентора при температурах выше температуры размягчения $/T_g/$;

- определение упругой и замедленноупругой деформации в селене при приложении нагрузки к индентору и при упругом последствии, выяснение характера их изменения в зависимости от температуры и приложенного к образцу напряжения;

- изучение концентрационных зависимостей излома, скорости распространения ультразвука и микротвердости стеклообразных сплавов системы $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ при $0 \leq x \leq 11$; расчет активационных параметров вязкого течения;

- исследование вязкого течения селена в изотермическом режиме при создании в образце стационарного градиента температуры $/\text{СГТ}/$ и при его отсутствии и установление эффекта изменения скорости вязкотекучей деформации в зависимости от СГТ;

- изучение вязкого течения селена при наложении внешнего постоянного и переменного магнитного поля с варьируемым направлением и напряженностью при наличии в образце стационарного градиента температуры и без него;

- изучение вязкого течения селена при наложении внешнего постоянного электрического поля.

Научная новизна

1. Впервые показано, что в системе Se-Te имеются аномалии на концентрационных зависимостях вязкости, энтропии активации вязкого течения, скорости распространения ультразвука и микротвердости в районе I-Э ат. % Te ; аномалии проявляются в наличии экстремумов на диаграммах "состав-свойство".

2. Исследовано вязкое течение селена в изотермическом режиме при наличии в образце стационарного градиента температуры $/grad T/$ и без него и установлено изменение скорости вязкотекучей деформации в зависимости от величины $grad T$, значительно превышающее при прочих равных условиях изменение скорости вязкотекучей деформации в температурнооднородном образце при изменении температуры в нем на $\Delta T = grad T \cdot \Delta \epsilon_{вт}$, где $\Delta \epsilon_{вт}$ - величина вязкотекучей деформации; выявлен линейный характер эффекта от величины и знака градиента температуры.

3. Впервые экспериментально обнаружено влияние слабых магнитных и электрических полей на вязкое течение селена:

- в постоянном магнитном поле эффект проявляется только при наличии в образце градиента температуры; эффект отсутствует, если вязкое течение протекает в температурнооднородном образце; определены зависимости эффекта от температуры, напряженности поля и его направления относительно вязкого течения;

- в переменном магнитном поле с постоянной частотой $f_B = 50$ Гц эффект проявляется только при определенной температуре $T_{кр} \approx 48^\circ C$ и не зависит от наличия в образце градиента температуры;

- в постоянном электрическом поле изучены зависимости эффекта от напряженности поля и температуры.

4. Изучена полная деформационная кривая селена в интервале $T > T_g$, включающая в себя упругую, замедленноупругую и вязкотекучую деформа-

цию, при приложении к образцу нагрузки и при упругом последствии, что позволило установить реверсивность упругой и замедленноупругой деформации; определены зависимости упругой и замедленноупругой деформации от температуры и напряжения; рассчитано время релаксации замедленноупругой деформации.

Практическая ценность

1. Создана автоматическая установка для термомеханических исследований стеклообразных веществ, позволяющая изучать упругую, замедленноупругую и вязкотекучую деформации в широком интервале температур. Конструкция установки защищена авторским свидетельством и передана для внедрения в ВНИИПИК и ГНИИХТЭС, соответствующие документы приложены к диссертации.

2. Обнаруженное влияние постоянного магнитного поля на атомный транспорт указало на возможность применения магнитного поля для управления параметрами пороговых переключателей, что позволило создать управляемый магнитным полем переключатель. Данный способ прошел экспериментальную проверку в РРТИ и подтвержден авторским свидетельством.

3. Использование выводов, полученных в ходе диссертационной работы, позволило выработать практические рекомендации для изучения кристаллизации при наложении внешнего магнитного поля. Впоследствии на способ замедления кристаллизации Se слабым магнитным полем было получено авторское свидетельство.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Конструкция и принцип действия автоматической установки для термомеханических исследований стеклообразных веществ.

2. Определение упругой, замедленноупругой и вязкотекучей деформации в селене по полной деформационной кривой при приложении к образцу нагрузки и при упругом последствии, а также связь этих параметров с структурой.

3. Аномалии на концентрационных зависимостях изоком, энтропии акти-

вации вязкого течения, скорости распространения ультразвука и микротвердости в системе Se-Te в районе 1-2 ат. % Te.

4. Изменение скорости вязкотекучей деформации селена при создании в образце стационарного градиента температуры $/grad T > и < 0/$, значительно превышающее при прочих равных условиях изменение скорости вязкотекучей деформации в температурнооднородном образце при изменении температуры в нем на величину $\Delta T = grad T \cdot \Delta \epsilon_{ст}$.

5. Влияние постоянного магнитного поля на скорость вязкотекучей деформации селена при наличии в образце градиента температуры и в температурнооднородном образце.

6. Влияние переменного магнитного поля постоянной частоты $f_B = 50$ Гц на скорость вязкотекучей деформации селена при наличии в образце градиента температуры и в температурнооднородном образце.

7. Влияние постоянного электрического поля на вязкое течение селена.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались на Международной конференции "Аморфные полупроводники - 84" /Габрово, ИРБ, 1984г./, на Всесоюзных семинарах "Дефекты в некристаллических веществах" /Черноголовка, 1982г./, "Новые идеи в физике стекла" /Москва, МХТИ, 1987г./, на конкурсах научно - исследовательских работ ИОНХ АН СССР /Москва, 1982, 1983, 1984, 1986, 1987 г.г./, на семинарах по физико-химии некристаллического состояния в ИОНХ АН СССР /Москва, 1982, 1983 г.г./, на семинаре в ИХС АН СССР /Ленинград, 1987г./.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 статей в советских и зарубежных журналах и сборниках, 1 тезисы доклада на Всесоюзной конференции и получено 1 авторское свидетельство.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающей 182 наименования отечественных и зарубеж-

ных авторов, и приложения. Работа изложена на 183 стр. машинописного текста, оодержит 21 таблицу и 77 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В введении даны обоснования выбора темы и актуальности работы, а также сформулированы цели настоящей диссертации.

Первая глава представляет обзор литературы, иллюстрирующий современные представления о структуре селена в различных агрегатных и аллотропных состояниях, его реологических характеристиках, а также о способах управления свойствами ХСП с помощью внешних воздействий: давления, света, электрических полей. Особый интерес представляет более общая проблема эффективного взаимодействия слабомагнитных веществ /диамагнетиков, к которым относятся ХСП, и парамагнетиков/ с постоянным магнитным полем. Как показал анализ литературы, начиная с 60-х годов, число таких исследований с каждым годом растет, наблюдается также рост числа объектов исследований; к ним относятся многие как неорганические, так и органические вещества во всех агрегатных состояниях. Для объяснения наблюдаемых эффектов чаще всего требуются нетривиальные подходы; в ХСП такой теоретической основой, по-видимому, являются модели дефектных центров. Современное состояние проблемы дефектов /модели Мотта-Дэвиса-Стрита, Каствнера-Адлера-Фритцше, Н.А.Попова/ также нашло отражение в реферируемой главе.

Стекла системы $Se-Te$ привлекают к себе внимание в связи с аномальным поведением в районе составов около 2 ат. % Te , которое обнаруживается при исследовании электрических и кристаллизационных свойств стекол, а также расплавов [1, 2]. Достаточно убедительной и общепринятой интерпретации этого явления в настоящее время не существует. Вязкость, скорость распространения ультразвука, микротвердость в области составов около 2 ат. % Te специально не изучались, хотя из обзора литературы следует возможность аномального поведения этих структурно-чувствительных свойств именно в этой области составов. Это обуславливает необходимость

изучения указанных свойств в данном диапазоне концентраций теллура.

Во второй главе описаны экспериментальные методики, используемые в данной работе.

Для контроля качества изучаемых стекол применялся визуальный осмотр образцов /блестящая поверхность, раковистый излом/ и оптические методы: измерение ИК спектров на спектрофотометре УР-20 и соответствующий анализ, а также просмотр стекол в ИК-микроскопе МИК-4 на пропускание. Совокупность этих методов позволяет на качественном уровне обнаружить следы некоторых примесей и включения непрозрачные в ИК диапазоне.

Микротвердость изучалась на приборе ПМТ-3, скорость распространения ультразвука /УЗ/ измерялась на установке УЗИС-7 /ЛЭТИ/. Анализ систематических и случайных ошибок, полученных при достаточно большом числе опытов на стеклообразных Se , As_2Se_3 и As_2S_3 позволил выявить пути повышения точности измерений, а также установить границы применимости этих методик.

Вязкость измерялась по методу погружения цилиндрического индентора [3] и рассчитывалась по стационарной скорости вязкотекучей деформации. Первоначально был использован вискозиметр с неавтоматизированной схемой фиксации уровня деформации, что заметным образом снижало точность измерений и информативность экспериментальных данных и, кроме того, сами измерения были весьма трудоемкими. Поэтому была разработана автоматизированная установка для термомеханических исследований стекол, позволяющая измерять не только вязкотекучую деформацию, но также упругую и замедленноупругую деформацию в стекле. Основное отличие данной конструкции от существующих заключается в совместном использовании механотронного преобразователя перемещений 6МХ8Б или 6МХ5С и весовой системы от аналитических весов с целью компенсации собственного усилия измерительного штока с индентором. Применение длиннорычажного синусного механизма дало возможность получить линейный ход штока с индентором во всем рабочем диапазоне перемещений. Принцип действия

установки заключается в следующем: при погружении индентора под действием нагрузки в размягченное стекло появляется сигнал разбаланса на механотроне, который после усиления поступает на реверсивный двигатель, находящейся на одной оси с механизмом микроперемещений в вертикальном направлении. Двигатель при работе перемещает данный механизм с закрепленной на нем измерительной системой в сторону, соответствующую направлению погружения индентора, что позволяет работать при "нулевом" /скомпенсированном/ режиме механотрона, чем обеспечивается его максимальная чувствительность и стабильность. Электрический сигнал пропорциональный деформации снимается непосредственно с прецизионного многооборотного потенциометра ППМД-И. Данная система может также работать в режиме, когда сигнал пропорциональный деформации снимается непосредственно с механотрона, имеющего соответствующий диапазон перемещений управляющего электрода. Точность измерения вязкотекучей деформации на автоматической установке составляет $\pm 1,7\%$.

С целью расчета вязкости по скорости вязкотекучей деформации была проведена градуировка установки с использованием усредненной политермы вязкости селена, построенной по совокупности литературных данных в работе [4]. Полученные расчетные формулы позволяют считать, что в пределах ошибки измерений наблюдаемое вязкое течение является ньютоновским, а численные значения соответствующих коэффициентов в формулах близки к полученным ранее экспериментальным путем и при теоретическом расчете С.В.Немиловым [5,6].

Важной частью установки является система термостабилизации и измерения температуры. Для исследований в изотермическом режиме была создана кварцевая клетка, обогреваемая теплоносителем из термостата, с подвижным разборным фланцем, в котором имеется отверстие для измерительного штока. Термопара помещалась непосредственно в измерительный индентор. Такая конструкция позволила исключить нестационарные тепловые потоки на поверхности образца и значительно улучшить термостатирование: погреш-

ность термостабилизации образца диаметром около 20мм и высотой 12-17мм была не хуже, чем $\pm 0,04^\circ\text{C}$ в течение 6-8 часов, тепловые неоднородности по толщине образца не наблюдались в пределах чувствительности измерения дифференциальной термопарой. Полная ошибка измерений вязкости в такой системе не превышала $\Delta \lg(\eta, \text{П}) \leq \pm 0,015$ и определялась в основном случайной ошибкой.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию полной деформационной кривой селена в интервале метастабильной жидкости /МСЖ/ при приложении к образцу механического напряжения и при упругом последствии.

На рис. I представлена типичная деформационная кривая селена, полученная в изотермическом режиме.

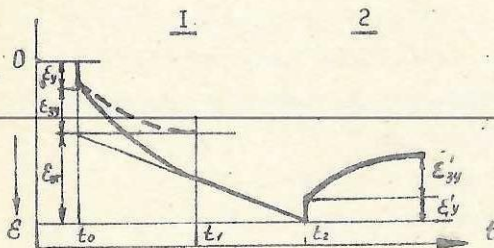


Рис. I. Полная деформационная кривая при приложении нагрузки /1/ и при упругом последствии /2/.

Подобные кривые характерны для линейных аморфных полимеров, на селене ранее аналогичные кривые при $T > T_g$ наблюдали голографическим методом при сдвиге [7]. Как видно из рис. I, имеют место три составляющих деформации: ϵ_y - упругая, ϵ_{zy} - замедленноупругая и ϵ_{vt} - вязкотекучая /ВТД/; причем при упругом последствии два первых типа практически полностью релаксируют /на рис. I деформация при последствии обозначена со штрихом/, что выражается в сл. отношениях: $\epsilon_y/\epsilon'_y = 0,91 \pm 0,02$; $\epsilon_{zy}/\epsilon'_{zy} = 1,07 \pm 0,05$. Эти соотношения выполняются во всем исследованном диапазоне температур $\Delta T = 36-60^\circ\text{C}$ и напряжений $\sigma = 5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^8$ дин/см². Разделение всей деформационной кривой на три составляющих участка позволило установить, что после завершения ϵ_y и ϵ_{zy} в интервале времени от t_1 до t_2 имеет место только ВТД, соответствующая модели ньютоновской жидкости.

При $T = \text{const}$ с уменьшением напряжения существует критическое значение $\sigma_{\text{кр}}$ в том смысле, что при $\sigma \leq \sigma_{\text{кр}}$ в пределах чувствительности данного метода $\varepsilon_x/\varepsilon_y$ и $\varepsilon_{xy}/\varepsilon_{zy}$ равны нулю, т.е. при приложении к образцу нагрузки сразу начинается ВТД со стационарной скоростью. Например, при $T = 46,5^\circ\text{C}$ $\sigma_{\text{кр}} = 5 \cdot 7 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$.

Была рассчитана податливость $D = \frac{\varepsilon}{\sigma}$, представляющая собой упругую либо замедленноупругую деформацию под действием единичного напряжения, и показано, что в интервале $\Delta T = 36-48^\circ\text{C}$ податливость растет с температурой, а затем уменьшается и $D \rightarrow 0$ вследствие стремления к нулю упругой /замедленноупругой/ деформации.

Поскольку при упругом последствии релаксация замедленноупругой деформации до равновесного значения происходит в течение определенного интервала времени, то был произведен расчет времени релаксации τ с привлечением модели тела Кельвина-Фойгта. Проведенный расчет показал, что для Se при $T > T_g$ исследованный релаксационный процесс может быть описан реологическим уравнением типа

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \cdot (1 - e^{-t/\tau})$$

где ε_{∞} - равновесное значение деформации при $t \rightarrow \infty$; t - текущее время процесса.

Характерно, что релаксация замедленноупругой деформации при приложении нагрузки /на рис. I она обозначена штриховой линией/ также подчиняется аналогичному закону, причем разница в значениях времен релаксации в обоих случаях не превышает $\pm 12\%$.

Поскольку τ для исследованного интервала напряжений оказалось практически не зависящим от σ , что в общем случае характерно для стеклообразующих систем, то для описания температурной зависимости было использовано уравнение Аррениуса в виде

$$\tau = B_0 \cdot e^{U/RT}$$

где B_0 - постоянная величина, U - энергия активации, R - молярная газовая постоянная. Исходя из линейной зависимости $\ln(\tau, \text{с.}) = f(1/T)$,

были получены следующие результаты: $U = 25,2 \pm 1,2$ ккал/моль и $V_0 = 10^{-15 \pm 1}$ сек. Полученное таким образом значение U было принято в качестве эффективной энергии /энтальпии/ активации, которая включает в себя свободную энергию активации E_c^* и член $T \cdot S_c^*$, связанный с энтропийным фактором. Поскольку в стеклах при $T > T_g$ релаксационные процессы, в том числе и сдвиговой релаксации, определяются в основном вязким течением, то можно принять, что $E_c^* = E_g^*$, где E_g^* — свободная энергия активации вязкого течения. Подставляя в закон Аррениуса экспериментальные значения E_c^* и τ при $T = T_g$, был получен результат $V_0 = 9 \cdot 10^{-14}$ с. Данное значение V_0 близко к периоду валентных колебаний атомов селена

$\tau_0 = 1,3 \cdot 10^{-13}$ с. и к величине $V_1 \approx 4 \cdot 10^{-14}$ с., оцениваемой приближенно, исходя из линейных размеров атома, и представляющей время перехода простой кинетической единицы при тепловых колебаниях через барьер по Френкелю. Таким образом, есть основания считать, что релаксация замедленно-упругой деформации в селене протекает с участием простых кинетических единиц типа атомов, что принципиально отличает селен от аморфных линейных полимеров, в которых аналогичные процессы определяются конформационными изменениями.

В четвертой главе описаны экспериментальные и расчетные результаты, полученные при исследовании вязкости, скорости распространения УЗ и микротвердости стеклообразных сплавов системы $Se_{100-x}Te_x$ при $0 < x < 11$. Стекла были синтезированы в кварцевых ампулах при $T_{\text{синт}} = 500^\circ\text{C}$ с последующей закалкой в холодную воду. С целью стабилизации стекла в течение нескольких суток выдерживались при $T_{\text{комн}} = 25^\circ\text{C}$. Изучение полученных образцов по методике, описанной в гл.2, показало отсутствие в них кристаллической фазы.

Вязкость исследовалась в диапазоне $\lg \eta, \text{ П / } = 12,0 - 8,0$, что соответствует температурному интервалу $\Delta T = 35 - 63^\circ\text{C}$. Полученные политермы вязкости можно было аппроксимировать двумя линейными участками в координатах $\lg \eta, \text{ П / } = f / T /$ с точностью не хуже $\Delta \lg \eta, \text{ П / } \leq \pm 0,06^*$.

Плавный переход от одной функциональной зависимости к другой изменяется от 50°C для селена до 57°C для состава $Se_{89}Te_{11}$. Был выявлен относительно широкий максимум в районе 2 ат. % Te на изокомах $\lg/\eta, \Pi / \leq 9,0$ и локальный максимум у состава $Se_{99}Te_1$ на изокомах $\lg/\eta, \Pi / \geq 11,5$. В остальной области вязкостей концентрационные зависимости изоком меняются монотонно. Воспроизводимость экстремумов на изокомах при повторном исследовании заново синтезированных стекол составов Se , $Se_{99}Te_1$ и $Se_{98}Te_2$ свидетельствует о том, что обнаруженные немонотонности не обусловлены случайным разбросом, связанным с некоторыми колебаниями условий синтеза стекол.

При переходе через T_g экстремум у состава $Se_{99}Te_1$ сохраняется, о чем свидетельствует максимум на концентрационной зависимости микротвердости, измеренной при комнатной температуре. Известно, что микротвердость и вязкость связаны линейной зависимостью $H = A \cdot \lg \eta + B$ [8, с. 231]. Аномальные свойства стекла $Se_{99}Te_1$ при $T < T_g$ подтверждаются и при изучении его упругих свойств: продольная и поперечная скорости распространения УЗ имеют минимум, соответственно имеют место экстремумы у модулей Юнга, сдвига, коэффициентов Пуассона и всестороннего сжатия и адiabатической сжимаемости.

Были рассчитаны активационные параметры вязкого течения по уравнению сдвиговой вязкости Эиринга

$$\eta = \frac{N \cdot h}{V_n} \cdot e^{E_2^* / RT}$$

где V_n — молекулярный объем, N и h — постоянные Авогадро и Планка соответственно. Энтропия активации вязкого течения S_2^* рассчитывалась как температурный коэффициент зависимости $E_2^* = E_2^* / T$ по формуле $S_2^* = - \frac{dE_2^*}{dT}$, а также как разность $S_2^* = -R \left(\frac{d \ln \eta}{d \ln T} \right) - R \cdot \ln \left(\frac{\eta}{A_T} \right)$, где $A_T = \frac{N \cdot h}{V_n}$. Оба способа в пределах ошибки $\Delta S_2^* = \pm 5$ э. ед. показали совпадающие результаты.

*В данной работе все расчеты выполнялись на мини-ЭВМ СМ - 4 с использованием для аппроксимации метода наименьших квадратов.

Анализ рассчитанных активационных параметров показал, что концентрационная зависимость изотермы E_2^* является монотонной, а на аналогичной зависимости S_2^* при температурах близких к T_g наблюдается ярко выраженный минимум у состава $Se_{99}Te_1$, показанный на рис. 2.

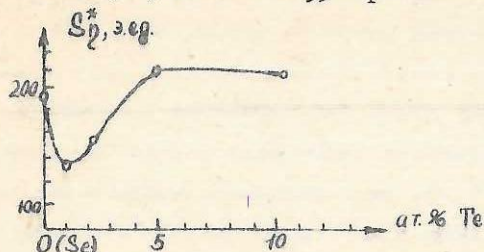


Рис. 2. Энтропия активации вязкого течения S_2^* стекол системы Se-Te вблизи T_g .

Последний раздел реферируемой главы посвящен интерпретации полученных результатов. При этом мы исходили из того, что экстремумы на концентрационных зависимостях нельзя объяснить только изоморфным замещением селена на теллур, а немонотонный ход графиков предполагает наличие, по крайней мере, двух механизмов вхождения атомов Te в стеклообразную матрицу Se. Первоначально, введение теллура вероятно способствует образованию фрагментов структуры более упорядоченных, чем селеновая цепочка. На возможность этого указывает уменьшение S_2^* , которая линейно связана с конфигурационной энтропией переохлажденных стеклообразующих жидкостей по [9]. Как показал анализ данных по электропроводности и ЭПР стекол системы Se-Te, образующиеся конфигурации должны быть электрически нейтральными и диамагнитными. В качестве таких состояний могут выступать, например, атомы в составе трехцентровых связей /ТЦС/ типа $\begin{matrix} & \text{---} & & \text{---} & & \text{---} \\ & 1 & & 2 & & 3 \end{matrix}$ по [10], где --- - трехцентровая, электронноизбыточная, четырехэлектронная связь; --- - двухэлектронная, двухцентровая ковалентная связь; $\bullet\bullet$ - электроны неподеленных пар. Наличие дополнительной связи у атомов 1 и 2 в ТЦС может приводить к упорядочению структуры по сравнению с цепочечным фрагментом, а поскольку ТЦС энергетически более слабая и "мягкая", чем ковалентная по [11, 12], то присутствие ТЦС в стекле может объяснить минимумы упругих свойств и мак-

симум адиабатической сжимаемости. Условно данный механизм вхождения Те в Се можно назвать "дефектным".

При концентрациях более 1-2 ат.-% Те основную роль в изученных процессах будет играть изоморфное замещение селена теллуром. На это указывает рост S_{η}^* . Поскольку атомный радиус Те больше, чем у Се, то вхождение теллура в селеновые цепочки должно приводить к росту межмолекулярного взаимодействия между цепями. Это коррелирует с наблюдаемым увеличением вязкости, микротвердости, эффективной энергии /энтальпии/ активации вязкого течения H_{ζ}^* при росте содержания теллура в диапазоне 2-II ат.-% Те. Этот механизм можно условно назвать "изоморфным".

Косвенным указанием на возможность образования гиперкоординированных состояний при I ат.-% Те служит корреляция между величиной S_{η}^* и валентной структурой стекла [13], согласно которой изменение от $S_{\eta}^* \geq 200$ э.ед. до $S_{\eta}^* \leq 140$ э.ед. характерно для перехода от цепочечных структур к тригональноувязанным стеклам. Как было показано выше, в составе ТЦС есть атомы I и 2 с координацией три.

В пятой главе изложены экспериментальные результаты по влиянию внешних магнитных /МП/ и электрических полей /ЭП/ на вязкое течение селена в температурнооднородном /ТО/ образце и при наличии в нем двух видов градиентов температуры: неконтролируемого /НГТ/ и регулируемого стационарного /СГТ/. Реферируемая глава состоит из шести разделов.

В первом разделе описаны опыты в режиме НГТ / $grad T > 0$, но его величина могла произвольно варьироваться/, который реализуется в образце в условиях обычного термостатирования, когда тепловая система является полусткрытой. Было обнаружено, что при наложении постоянного МП вязкость уменьшается в соленоиде / $\vec{B} \parallel \vec{\eta}$ / и увеличивается в МП электромагнита / $\vec{B} \perp \vec{\eta}$ / относительно бесполевого значения. Эффект составлял $|\Delta \lg \eta / \eta, \Pi| = 0,15-0,20$ при ошибке $\Delta \lg \eta, \Pi / \leq \pm 0,1$; он насыщался при напряженности $H=250$ Э и не зависел от температуры. В переменном МП с фиксированной частотой $f_B = 50$ Гц эффект проявлялся только при опре-

деленной температуре $T_{кр} = 48^\circ\text{C}$, причем в соленоиде вязкость уменьшалась, а в электромагните увеличивалась /см. рис.3а/. По абсолютной величине эффект в переменном поле в 2-3 раза превышал эффект в постоянном поле.

Во втором разделе приведены результаты измерений, когда вязкое течение происходит в Т0 образце селена /этот режим достигался за счет применения специального теплового затвора/ и при этом прикладывается внешнее МП. Оказалось, что в таком температурном режиме постоянное МП в пределах ошибки измерений не влияет на вязкость селена вплоть до $H=1,2$ кЭ. В переменном МП / $f_B=50$ Гц/ эффект сохраняется при $T_{кр}=47,8^\circ\text{C}$ и этот результат показан на рис.3б /кривая 2/. Частичное несовпадение этих результатов с результатами, полученными в режиме НГТ, можно объяснить в предположении влияния градиентов температуры на наличие и величину эффекта в постоянном МП и, возможно, на саму величину вязкости*. Для проверки этого предположения были проведены опыты, описанные в следующих двух разделах.

В третьем разделе реферируемой главы даны результаты по изучению вязкотекучей деформации /ВТД/ селена при наличии в образце СГТ. Линейное распределение температуры устанавливалось в системе после ~ 15 мин. обдува поверхности образца потоком инертного газа /Ar/ с регулируемой температурой. Величина СГТ могла изменяться непрерывно в пределах от $-0,3$ до $+0,3$ град/мм и измерялась дифференциальной термопарой, закрепленной на торцах образца, а также по изменению сигнала простой термопары, смонтированной в индентор, при погружении индентора. Поскольку формулы для расчета η по стационарной скорости ВТД ранее были получены для Т0 образца, то при наличии в системе СГТ они могут не выполняться, поэтому в дальнейшем будут приводиться только прямые экспериментальные

* Гипотеза о влиянии градиентов температуры на вязкость принадлежит Е.А.Чечеткиной, теоретическая модель с использованием экспериментальных результатов диссертационной работы дана в [14].

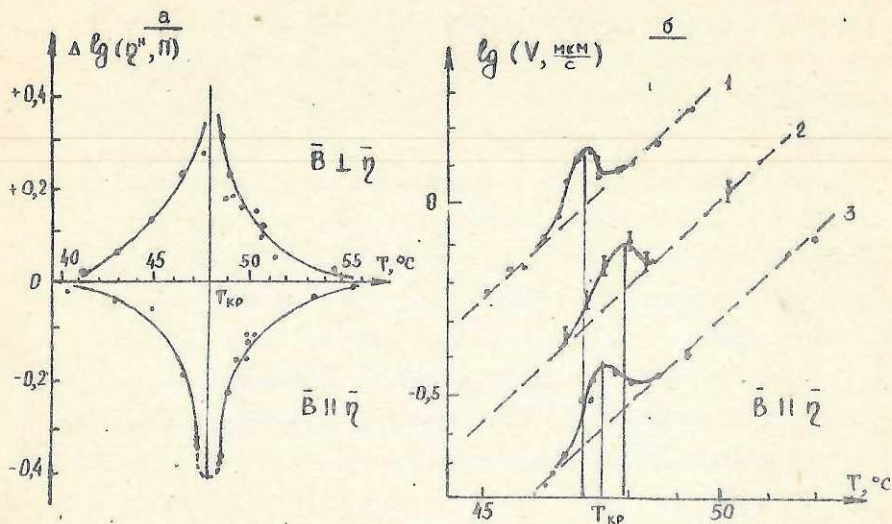


Рис. 3. Эффект в переменном МП: а - при НГТ; б - при СГТ /1- $\text{grad}T = +0,3$; 2- $\text{grad}T = 0,25$ град/мм/ и в ТО образце /2/. Показаны зависимости $\lg V = f/T$ в отсутствии МП /штриховые линии/ и экспериментальные точки в МП.

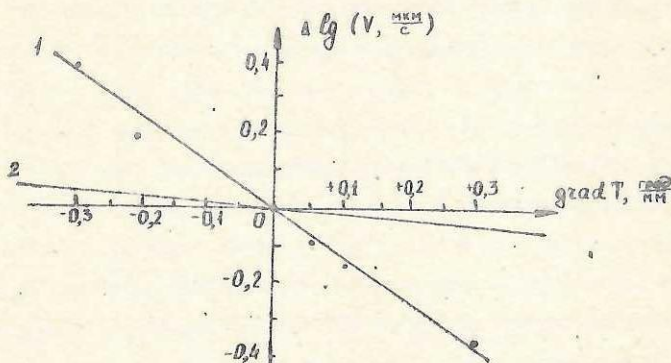


Рис. 4. Зависимость эффекта $\Delta \lg V$ от величины СГТ /1/; приведена также зависимость $\Delta \lg V = f/\Delta T$ для ТО образца, где $\Delta T = \text{grad} T \cdot \epsilon_{\text{пл}}$ и $\Delta \epsilon_{\text{пл}} = 1$ мм /2/.

данные по скорости ВТД V . Было показано, что зависимости $lg V = f/T$ смещаются линейно относительно графика $lg V^0 = f/T$ /индекс "0" соответствует ТО образцу/ при изменении величины или знака СГТ. Если определить эффект при СГТ как $\Delta lg V = lg V^0 - lg V$, то он будет описываться линейной функцией $\Delta lg V = K \cdot grad T$ с $K = -1,4$ /рис.4, прямая 1/. Для сравнения на рис.4 /прямая 2/ приведен также график изменения скорости ВТД в ТО образце селена при изменении его температуры на $\Delta T = grad T \cdot \Delta \epsilon_{gr}$, где $\Delta \epsilon_{gr}$ — величина ВТД. Из сравнения двух этих графиков следует, что при наличии в системе СГТ эффект при прочих равных условиях значительно больше, чем в ТО образце.

Четвертый раздел посвящен результатам по влиянию МП на скорость ВТД селена при наличии в системе СГТ. Предположение о критической роли $grad T$ для эффекта подтвердилось: в постоянном МП эффект проявляется только при наличии СГТ. В соленоиде $\vec{B} \parallel \vec{\eta}$ / скорость ВТД V^H увеличивается по сравнению с бесполевым V , а в электромагните $\vec{B} \perp \vec{\eta}$ / она уменьшается, что коррелирует с данными в разделе I данной главы. По абсолютной величине эффект составляет $|\Delta lg V^H| = 0,10-0,15$ при ошибке измерения $\Delta lg V \leq \pm 0,04$. Основные закономерности эффекта при введении СГТ не изменяются: он насыщается при $N=250$ Э, не зависит от температуры, а также от величины и знака $grad T$.

В переменном МП $f = 50$ Гц / наличие СГТ и его величина не влияют на эффект и его основные закономерности, описанные в разделах I и 2. На рис.36 /кривые I и 3/ показаны результаты в переменном МП при двух СГТ: $grad T = +0,3$ и $grad T = -0,25$ град/мм, из которых видно, что эффект проявляется при $T_{кр}$, но сама величина $T_{кр}$ при этом может смещаться при введении СГТ в пределах примерно $1^\circ C$. Ошибка измерений, представленных на рис.36, не превышала $\Delta lg V \leq \pm 0,03$. Исследования по диэлькометрии подтвердили наличие низкочастотного экстремума $f < 100$ Гц / при изучении селена в интервале температур выше T_g^* .

*Измерения проведены С.Л.Вихроным с сотрудниками /РПТИ/, а результаты приведены в совместной работе.

В пятом разделе описаны результаты по влиянию постоянного ЭП на вязкость селена при условии $\bar{E} \perp \bar{\eta}$, где E – напряженность ЭП. Наблюдалось уменьшение вязкости под действием ЭП на величину $\Delta \lg/\eta^E, \Pi/\approx \pm 0,12$ относительно бесполового значения при ошибке измерения $\Delta \lg/\eta, \Pi/\approx \pm 0,04$ при всех значениях $E > 200$ В/см. Эффект в ЭП не зависел от температуры.

В шестом разделе приводится обсуждение экспериментальных результатов по влиянию СГТ и МП на скорость ВТД селена при $T > T_g$.

В заключении приведено общее обсуждение всей диссертационной работы и на основании научных обобщений даны возможные практические рекомендации. Сформулированы основные результаты работы.

Выводы

1. Создана автоматическая установка для термомеханических исследований стеклообразных веществ в интервале метастабильной жидкости, конструкция которой защищена авторским свидетельством и передана для внедрения в ВНИИПИК, ГНИИХТЭС.

2. Исследована полная деформационная кривая селена в интервале температур выше T_g при приложении нагрузки и при упругом последствии, что позволило наблюдать вязкотекучую деформацию соответствующую ньютоновской жидкости; выявлен характер изменения упругой и замедленноупругой деформации от напряжения и температуры; рассчитано время релаксации замедленноупругой деформации.

3. Установлены аномалии на концентрационных зависимостях вязкости, энтропии активации вязкого течения, скорости распространения ультразвука и микротвердости стеклообразных сплавов системы $Se-Te$ в районе 1–2 ат.% Te и предложена модель для их объяснения.

4. Обнаружено влияние стационарного градиента температуры на скорость вязкотекучей деформации селена, значительно превышающее изменение скорости вязкой деформации в температурнооднородном образце при изменении его температуры на величину $\Delta T = grad T \cdot \Delta \xi_{gr}$, и проведено исследование эффекта.

5. Установлено, что постоянное магнитное поле влияет на скорость вязкотекучей деформации селена при наличии в образце градиента температуры и не влияет при температурнооднородном образце; выявлены основные закономерности эффекта.

6. Установлено, что переменное магнитное поле с постоянной частотой $f_B = 50$ Гц влияет на скорость вязкотекучей деформации селена только при определенной температуре $T_{кр} \approx 48^\circ\text{C}$ и не зависит от градиента температуры; эффект анизотропен в зависимости от направления магнитного поля и вязкого течения.

7. Показано, что постоянное электрическое поле влияет на вязкость селена и изучены закономерности эффекта от температуры и напряженности электрического поля.

Автор испытывает искреннюю признательность к.х.н. Чететкиной и Л.С.Седловичу, которые оказывали помощь при выполнении научной и приборной части работы.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

- Dembovsky S.A., Kosyukhin S.A., Chechetkina E.A. The experimental observation and investigation of defects in glass forming substances with selenium as an example by viscosimetry in magnetic and electrical fields. // Mat.Res.Bull., 1982, VI7 - P.801-807.
- Дембовский С.А., Чететкина Е.А., Козыкин С.А. Анизотропные аморфные материалы. // Тез. докладов II Всесоюзной конференции по физико-химическим основам сегнетоэлектрических и родственных материалов, Звенигород. 1983 - С.174.
- Чететкина Е.А., Дембовский С.А., Козыкин С.А., Подкопаев В.Г., Сидоров В.А. Влияние слабых магнитных и электрических полей на структуру ХСП при температурах выше температуры стеклования. // В кн.: Аморфные полупроводники - 84, сборник докладов Международной конференции, Габрово /НРБ/. 1984. Т.1 - С.183-185.

- Дембовский С.А., Козьхин С.А., Четкина Е.А., Вихров С.П., Денисов А.Л., Кобцева Ю.Н. Исследование резонансных явлений в ХСП методом вискозиметрии и диэлькометрии в электрических и магнитных полях.// В кн.: Аморфные полупроводники - 84, сборник докладов Международной конференции, Габрово /НРБ/. 1984. Т.1 - С.88-90.

- Дембовский С.А., Четкина Е.А., Козьхин С.А. Аномальное влияние слабых магнитных полей на диамагнитные стеклообразные полупроводники.// Письма в ЖЭТФ. 1985. Т.41. В.2 - С.74-76.

- Авт.св. № 1278695 /СССР/. Автоматическое устройство для dilatометрических исследований. Авторы: Седлович Л.С., Козьхин С.А., Дембовский С.А., Аксенов С.И. Регистрация 23.12.86, Бюл.№ 47. МКИ GOI N25/16,3/54.

- Козьхин С.А., Седлович Л.С. Автоматическое устройство для термомеханических и dilatометрических исследований.// Зав.лаб. 1987. Т.53. № 7 - С.37-40.

- Козьхин С.А., Дембовский С.А., Четкина Е.А. Гетеродинамизм структуры стекол системы Se-Te по данным термомеханических измерений и скорости ультразвука.// В кн.: Новые идеи в физике стекла, М.: изд.МХТИ. 1987. Т.11 - С.107-114.

Список цитируемой литературы

1. Kotkata M.F., El-Mously M.K. Acta Phys.Hung., 1983, 54(3-4)-P.303-312.
2. Kotkata M.F., Mahmoud E.A., El-Mously M.K. Act.Phys.Acad.Sc.Hung., 1981, 50(1) - P.61-66.
3. Славянский В.Т., Крестникова Е.Н., Борейко В.М. Стекло и керамика, 1962, №11-С.18-22.
4. Попов А.И. ФХС. 1980, 6, 3 - С.307-311.
5. Немилов С.В., Петровский Г.Т. ЖПХ. 1963, 36, 1 - С.222-225.
6. Немилов С.В. ФХС. 1977, 3, 2 - С.148-157.
7. Carini G., Cutroni M., Wandlerlingh F. Optics and laser technology, 10, 5(1978) - P.241-242.
8. Сандитов Д.С., Баргенов Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Наука, С.О., Новосибирск. 1982-С.225.
9. Немилов С.В. ФХС. 1976, 2, 3 - С.193-203.
10. Попов Н.А. Письма в ЖЭТФ. 1980, 31 - С.437-439.
11. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую

связь. М.: Мир. 1973 - С.331.

12. Дембовский С.А. В кн.: Новые идеи в физике стекла. М.: изд. МХТИ. 1987.
Т. I - С.33-40.

13. Немилов С.В. В кн.: Успехи реологии полимеров. М.: Химия. 1970 - С.241-
252.

14. Четкина Е.А. В кн.: Новые идеи в физике стекла. М.: изд. МХТИ. 1987.
Т. II - С.149-156.

Т02938 от ЗІ/Ш-88г. Зак. 478р. Тпр. 100. Тпл. В/0 "Знание"