

УДК 536.759, 537.312

М.І. Мар'ян, Н.В. Юркович

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

e-mail: mcmaryan@rambler.ru

ДИНАМІЧНА НЕСТІЙКІСТЬ ТА ПРОЦЕСИ САМООРГАНІЗАЦІЇ В ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР РОЗМ'ЯКШЕННЯ НЕКРИСТАЛІЧНИХ ТІЛ

Проведено моделювання впливу умов синтезу на стійкість некристалічних тіл на прикладі склоподібного As_2S_3 , синтезованого при різних температурах, що дає змогу визначити температуру втрати динамічної стійкості в залежності від параметрів порушення ближнього порядку: середньоквадратичних флуктуацій відстані і кута між зв'язками. Отримані залежності динамічних характеристик некристалічних тіл підтверджують суттєвий вклад динамічної нестійкості на процеси самоорганізації в інтервалі температур розм'якшення.

Ключові слова: некристалічний стан, синергетичні ефекти, процеси самоорганізації, нестійкість, середньоквадратичні зміщення атомів, структурно-чутливі параметри, самоузгоджений розгляд

Авторами [1] розглянуто вплив порушення ближнього та середнього порядків, обумовленого зміною умов синтезу, на динамічну стійкість некристалічних тіл (НКТ). У даній статті представлено результати дослідження впливу технологічних умов одержання на структуру та структурно-чутливі параметри некристалічних матеріалів на прикладі склоподібного As_2S_3 .

Розрахунок температури втрати динамічної стійкості та середньоквадратичних зміщень атомів некристалічних тіл

В якості модельного об'єкту вибрано некристалічний склоподібний As_2S_3 ($F_0 = 2.7 \text{ eV}$, $V_0 = 0.162 \text{ eV}$, [2] $\eta_{ang} = 0.2 \text{ eV}$, $\alpha r = 6$, $\beta_a \alpha_0 = 4$, $\gamma_{ang}/\alpha = 0.1$ [3]).

Результати розрахунку $(\langle l \rangle_c - r)/r$ для характерних значень параметрів некристалічних тіл (НКТ) показують, що $(\langle l \rangle_c - r) \approx 10^{-2} \div 10^{-1}$, і обґрунтовують використання лінійного наближення. Окрім того, середньоквадратичні відносні зміщення фрагментів при температурі втрати динамічної стійкості $\sqrt{u^2}/r \approx 0.05$, що підтверджує збереження ближнього порядку при $T \geq T_s$.

Із рис. 1 видно, що зі збільшенням ступеня неупорядкованості структури T_g зменшується. Змінивши упорядкованість НКТ за рахунок технологічних режимів синтезу, можна регулювати Q^* , ζ^* . Температурні залежності приведених частот коливань, лінійного розширення та середньоквадратичних зміщень фрагментів приведено на рис. 2-4.

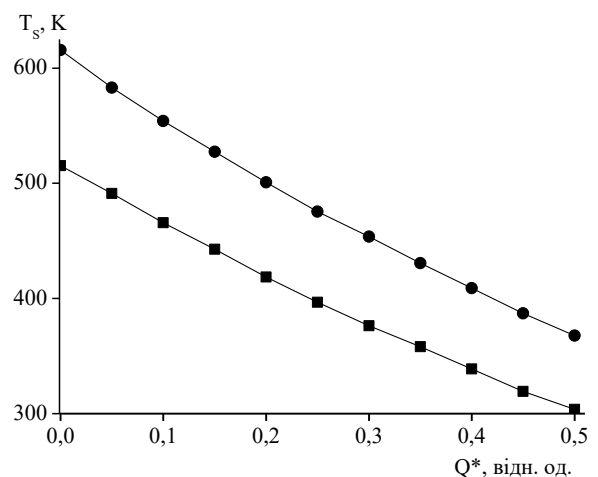


Рис. 1. Вплив континуального розупорядкування на температуру втрати динамічної стійкості некристалічного As_2S_3 (■ – $V_0 = 0.162 \text{ eV}$, ● – $V_0 = 0.189 \text{ eV}$).

Некристалічний As_2S_3 синтезовано з елементарних компонент при різних швидкостях охолодження q та синтезу T_0

[4]. Температура гартування T_0 задавалась в інтервалі: $T_1 = 870 \text{ K}$ – мінімальна температура, для якої в реальному часі (≈ 150 годин) може бути синтезовано склоподібний As_2S_3 , $T_2 = 1120 \text{ K}$ та $T_3 = 1370 \text{ K}$ – оптимальна та максимальна температури гартування відповідно.

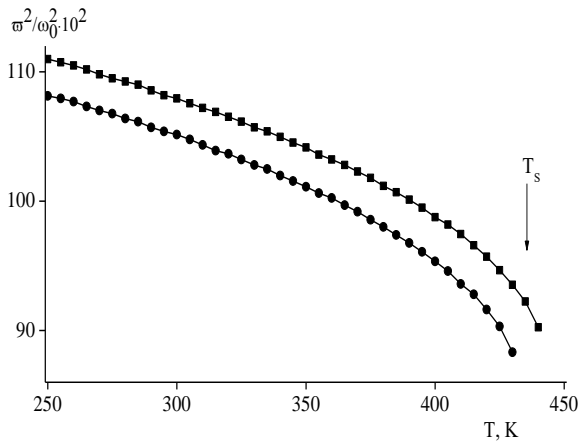


Рис. 2. Температурна залежність приведених частот коливань атомів некристалічного As_2S_3 в області температур $T \rightarrow T_s$ (● – $Q^* = 0.172$, ■ – $Q^* = 0.1495$).

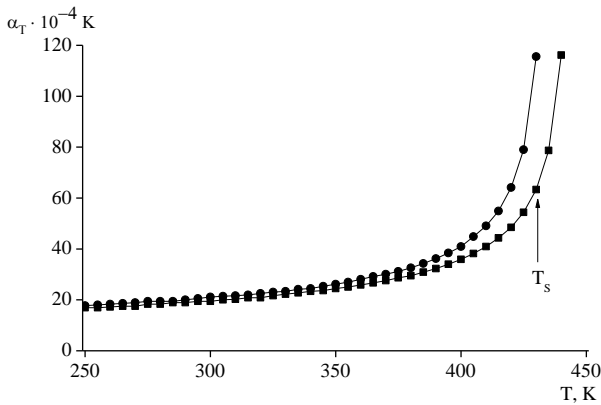


Рис. 3. Температурна залежність лінійного розширення некристалічного As_2S_3 в області температур $T \rightarrow T_s$ (● – $Q^* = 0.172$, ■ – $Q^* = 0.1495$).

Швидкості охолодження $q_1 = 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ та $q_3 = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ визначені з інтервалу експериментально можливих для даного складу, а $q_2 = 1.5 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ відповідає оптимальній швидкості синтезу за літературними даними [4].

Вплив умов синтезу на стійкість склоподібного As_2S_3

Нами досліджено вплив умов синтезу на стійкість склоподібного As_2S_3 , синтезованого при трьох різних температурах, розплав охолоджувався зі швидкістю $q = 1.5 \text{ K/c}$ (табл. 1, 2). Для оцінки ступеня упорядкованості структури НКТ при підвищенні температури розплаву нами проведено розрахунок температури нестійкості в залежності від параметрів порушення ближнього порядку $Q^* = \alpha^2 Q^2$, $\zeta^* = \zeta^2$ (рис. 1). Середньоквадратичні флуктуації положення рівноваги центра мас і кута розвороту, приведені до міжатомної відстані, для As_2S_3 , одержаного при температурі гартування $T_{01} = 870 \text{ K}$, становлять $Q/r \approx 6.44 \%$ і $\zeta/r \approx 10 \%$ відповідно ($T_{1g} = 448 \text{ K}$, $Q^* = 0.1495$, $\zeta^* = 0.01$).

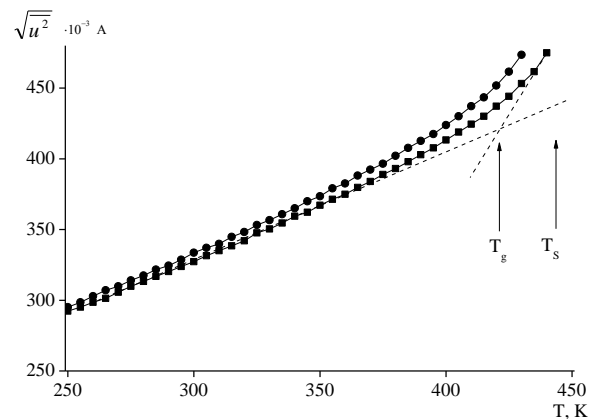


Рис. 4. Температурна залежність середньоквадратичного зміщення атомів кристалічного As_2S_3 в області температур $T \rightarrow T_s$ (● – $Q^* = 0.172$, ■ – $Q^* = 0.1495$).

Збільшення температури гартування до температури $T_{03} = 1370 \text{ K}$ приводить до збільшення Q, ζ ($Q/r \approx 6.91 \%$, $\zeta/r \approx 223 \%$) і зменшення температури розм'якшення T_g до $T_{3g} = 435 \text{ K}$ (табл. 1,2).

Температурна залежність середньоквадратичного зміщення фрагментів НКТ містить лінійну ділянку $\sqrt{u^2} \approx T$ при $T \ll T_s$ та нелінійну при $T \leq T_s$ (рис. 4). Згідно [5], екстраполяція лінійних залежностей з ділянок $T \ll T_s$ та $T \leq T_s$ визначає область температур розм'якшення, а їх перетин – температуру

розм'якшення T_g . Приведені залежності динамічних характеристик НКТ (рис. 2-4) підтверджують суттєвий вклад динамічної нестійкості на процеси самоорганізації в інтервалі розм'якшення. Розглянута модель дає змогу отримати оцінку впливу умов синтезу на коефіцієнт дифузії. Процес дифузії в методі Монте-Карло характеризується співвідношенням [6]:

$$\langle \bar{R}^2(t) \rangle \approx 2 \cdot D_a \cdot d \cdot t. \quad (1)$$

Вираз (1) зв'язує між собою час t та приведені середньоквадратичне зміщення $\langle \bar{R}^2(t) \rangle$ до міжатомної відстані a_0 з

початковим положенням при $t=0$, d – розмірність простору, $D_a = d / a_0^2$, D – коефіцієнт дифузії. Результати розрахунку коефіцієнта дифузії методом Монте-Карло за час (кількість кроків) $t = 10^3 \div 10^5 c$ (D_a визначається як границя при $t \rightarrow \infty$, $a_0 \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), показують, що коефіцієнт дифузії розглядуваних некристалічних тіл $D = (0.135 \div 0.185) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 / \text{сек}$.

Таким чином, зміна умов синтезу істотно впливає на стійкість НКТ і ступінь їх упорядкованості [7], що обумовлює характерні особливості поведінки і інших структурно-чутливих параметрів матеріалу (табл. 2).

Таблиця 1

Структурно-чутливі параметри некристалічного As_2S_3 , отриманого при різних температурах гартування T_0

T_0, K	$q, K/c$	T_g, K	$\rho, g/cm^3$	E_g, eV	n
870	1,5	448	3,192	2,24	2,644
1120	1,5	441	3,186	2,26	2,602
1370	1,5	435	3,176	2,38	2,58

ρ – густина, E_g – ширина квазізабороненої зони, n – показник заломлення на довжині хвилі $\Lambda = 0.63 \text{ мкм}$) [4]

Таблиця 2

Параметри континуального розупорядкування некристалічного As_2S_3 , отриманого при різних температурах гартування T_0

Експеримент		Розрахунок			
T_0, K	T_g, K	Q^*	$Q/r, \%$	ζ^*	$\zeta/r, \%$
870	448	0.1495	6.44	0.01	10
1120	441	0.165	6.77	0.03	17.3
1370	435	0.172	6.91	0.05	22.3

Висновки

Приведені дослідження впливу умов синтезу на стійкість та фізико-хімічні параметри НКТ в області високих температур. Проведено моделювання впливу умов синтезу на стійкість НКТ на прикладі склоподібного As_2S_3 , синтезованого при різних температурах гартування. Для оцінки ступеня впорядкованості структури НКТ при підвищенні температури гартування проведено розрахунок температури втрати

динамічної стійкості в залежності від параметрів $Q^* = \alpha^2 Q^2$, $\zeta^* = \zeta^2$ (Q, ζ – статичне розупорядкування відстані та кутів між зв'язками). Середньоквадратичні флуктуації відстані і кута між зв'язками, приведені до міжатомної відстані, для As_2S_3 , одержаного при $T_{01} = 870 \text{ K}$, становлять $Q/a \approx 6.44 \%$ і $\zeta/a \approx 10 \%$ відповідно ($T_{1g} = 448 \text{ K}$, $Q^* = 0.1495$, $\zeta^* = 0.01$). Збільшення температури розплаву приводить до збільшення $Q, \zeta (Q/a \approx 6.91 \%$, $\zeta/a \approx 22,3 \%)$ і зменшення T_g до

$T_{3g} = 435$ К. Проаналізовано вклад динамічної нестійкості в процес розм'якшення НКТ. Встановлено, що температурна залежність середньоквадратичного зміщення фрагментів НКТ містить лінійну ділянку $\sqrt{u^2} \approx T$ при $T \ll T_s$ та нелінійну при $T \leq T_s$. Екстраполяція лінійних

залежностей з ділянок $T \ll T_s$ та $T \leq T_s$ визначає область температур розм'якшення, а їх перетин – температуру розм'якшення T_g . Приведені залежності динамічних характеристик НКТ підтверджують суттєвий вклад динамічної нестійкості на процеси самоорганізації в інтервалі температур розм'якшення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Мар'ян М.І., Юркович Н.В. Вплив розупорядкування на структуру некристалічних матеріалів та синергетичні ефекти. – Науковий Вісник УжНУ. Серія Фізика. – 2014, № 36. – С. 17-24.
2. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 556 с.
3. Олемской А.И., Хоменко А.В. Феноменологические уравнения стеклования жидкости // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, №6. – С. 6-9.
4. Росола И.И., Зацаринная Т.А., Баранова Л.П., Химинец В.В. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства стеклообразного As_2S_3 // Украинский физический журнал. – 1987. – Т.32, №8. –С. 1256–1261.
5. Mar'yan M., Szasz A., Szendro P., Kikineshy A. Synergetic model of the formation of non-crystalline structures//Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – Vol. 351, №2. – P. 189-193.
6. Mar'yan M.I., Szasz A. Self-organizing processes in non-crystalline materials: from lifeless to living objects. – Budapest: OncoTherm, 2000. – 304 p.
7. Yurkovych N.V., Mar'yan M.I. Dissipative Structures And Self-Organizing Processes In Non-Crystalline Materials. Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. Issue 29. – 2011.-P.79-86.

Стаття надійшла до редакції 30.04.2015.

M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych

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

DYNAMIC INSTABILITY AND SELF-ORGANIZATION PROCESSES IN THE TEMPERATURE INTERVAL OF SOFTENING NON-CRYSTALLINE MATERIALS

A simulation of the synthesis conditions on the stability of non-crystalline materials as an example of the vitreous As_2S_3 synthesized at different temperatures. Makes it possible to determine the temperature instability based on short-range order parameters violations: fluctuations of the distance and angle between the bonds. Dependences of the dynamic characteristics of non-crystalline materials confirmed a significant contribution of dynamic instability in self-organization processes in the temperature softening.

Keywords: non-crystalline state, synergetic effects, self-organising processes, instability, mean-square displacements of atoms, structure-sensitive parameters, self-consistent consideration

М.И. Марьян, Н.В. Юркович

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

ДИНАМИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ И ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЯГЧЕНИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

Проведено моделювання впливу умов синтезу на стійкість некристаллических тел на прикладі склообразного As_2S_3 , синтезованого при різних температурах, що дозволяє визначити температуру втрати динамічної стійкості в залежності від параметрів порушення ближнього порядку: середньквдратичних флуктуацій відстані і кута між зв'язями. Отримані залежності динамічних характеристик некристаллических тел підтверджують суттєвий внесок динамічної нестійкості на процеси самоорганізації в інтервалі температур розм'ягчення.

Ключевые слова: некристаллическое состояние, синергетические эффекты, процессы самоорганизации, неустойчивость, среднеквадратические смещения атомов, структурно-чувствительных параметров, самосогласованное рассмотрение