

Физика

УДК 661.11.01; 539.4.541.161.6.

С. А. АКОПЯН, А. Е. РУСТАМЯН, Ю. С. ЧИЛИНГАРЯН,
А. В. ЭГИБЯН

**ОБ АДЕКВАТНОЙ ДИСЛОКАЦИОННОЙ
МОДЕЛИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ**

Предлагается подход к проблеме последовательного описания стеклообразного состояния с применением теории дислокаций. Строится модель для расчета внутренней энергии однокомпонентного стекла при различных режимах его изготовления.

Целью настоящей работы является построение адекватной модели стеклообразного состояния с перспективой создания теории некристаллического твердого тела. Такая теория должна быть в состоянии определить макроскопические параметры стекла. С целью уменьшения неоднозначности зависимости этих параметров от состава здесь будет рассматриваться только однокомпонентное стекло. Эта задача являлась предметом внимания большого числа исследователей. Однако далеки от истины как подход, аппроксимирующий стекло очень вязкой жидкостью, так и подход, описывающий стекло как сильно искаженный кристалл [1], с одной стороны, ввиду сложной нерегулярной структуры стекла, с другой—практически нулевой текучести (в нормальных условиях). Наиболее распространенными к настоящему времени являются кристаллитная теория и теория Захариасена [2]. Экспериментальные факты настолько противоречат кристаллитным воззрениям, что даже их сторонники вынуждены принимать кристаллиты настолько деформированными, что теряются отличительные черты кристалличности.

Теория Захариасена описывает стекло как непрерывную аморфную структуру. Как показано в [3], из теории Захариасена не может быть получено правильное значение разницы внутренних энергий стекла и кристалла. Все существующие подходы не рассматривают общие вопросы стеклогенности и не дают возможности однозначного определения особенностей внутреннего строения вещества, обуславливающих его стеклогенность. Эти вопросы рассматривались в работах [4, 5], согласно которым индивидуальные вещества способны к стеклообразованию только в тех случаях, когда их изолированные молекулы обладают пространственной структурой.

Известно, что в кристаллическом кварце структурные единицы представляют собой правильные тетраэдры SiO_4^{4-} . Мы предполагаем, что в стекле эти структурные единицы (СЕ) сохраняются, но деформируются. Деформированные тетраэдры обладают определенным избыт-

ком энергии по сравнению с правильными, притом количество этой энергии зависит от степени деформированности. Назовем эту энергию энергией деформации СЕ. Различным образом деформированные СЕ обладают разными энергиями деформации. Таким образом выделяются разные типы деформаций.

Рассмотрим процесс стеклообразования и кристаллизации из расплава. Для простоты будем считать, что расплав всегда охлаждается с постоянной скоростью v , а величина этой скорости характеризует режим варки стекла или кристаллизации. Известно [6], что существует некоторое критическое значение $v_{кр}$, такое, что при $v < v_{кр}$ получается кристалл, а при $v > v_{кр}$ — стекло. В расплаве внутренняя энергия максимальна. Иначе говоря, все СЕ в этом состоянии деформированы (считаем, что вплоть до состояния расплава СЕ деформируются, но не разрушаются) с максимально возможными энергиями деформации. При охлаждении расплава каждой температуре соответствует определенное равновесное состояние, которое характеризуется равновесными значением внутренней энергии и распределением деформаций. Распределение деформаций задает удельные веса типов деформаций.

СЕ обладают определенной скоростью релаксации, которая задается внутренними свойствами СЕ, такими, как прочность и упругость химической связи и др. Если скорость охлаждения расплава v меньше скорости релаксации, то процесс квазистатический и расплав кристаллизуется. Если же v превышает скорость релаксации СЕ, то деформации замораживаются, в конечном продукте оказывается избыток внутренней энергии и получается стекло. Таким образом скорость релаксации СЕ определяет $v_{кр}$. Разным скоростям охлаждения соответствуют разные сорта стекол, отличающиеся внутренней энергией и, следовательно, остальными макроскопическими параметрами. В дальнейшем для удобства под термином «внутренняя энергия стекла» будем понимать превышение внутренней энергии стекла над внутренней энергией идеального кристалла того же состава.

Рассматривая отдельный тетраэдр, можно исследовать все его деформированные состояния по отдельности, исходя из того, что энергия деформированной связи SiO является квазиупругой и что всевозможные деформированные состояния можно разделить на группы состояний, вырожденные по энергиям деформаций. Распределение плотностей состояний этих групп, очевидно, связано с их энергиями. Определив эту связь, можно в принципе найти внутреннюю энергию стекла как сумму энергий деформаций структурных единиц (разумеется, в каком-то приближении). Однако этот подход сталкивается с задачей многих тел и, следовательно, оказывается несчитаемым. Поэтому физически прозрачной модели деформируемых СЕ ставим в соответствие считающую теорию дислокаций. Эта теория линейных дефектов в кристаллах, разумеется, не может применяться непосредственно в стеклообразном или любом другом аморфном состоянии хотя бы потому, что в аморфном состоянии теряет смысл само определение дислокации или дефекта. Такое прямое применение подобно попытке переместить систему из состояния А с энергией E_A в состояние В с энергией $E_B > E_A$ через потенциальный барьер высоты $E_B > E_B$, сообщив системе энергию $E_B - E_A$. Однако, не претендуя на непосредственное получение стекла из кристалла (минуя состояние расплава), мы полагаем, что стекло можно моделировать как кристалл, перенасыщенный дислокациями.

Хорошо известно, что плотность дислокаций (ρ) в наиболее совершенных кристаллах составляет порядка $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$, а в самых несовершенных $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ [7]. При $\rho > 10^9 \text{ см}^{-2}$ уже теряется смысл кристаллической решетки и понятия дислокации. Соответственно этому в стекле плотность дислокаций будем полагать $\rho < 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Заметим, что такой подход применялся к жидкостям. Считаем

необходимым подчеркнуть, что если в жидкостях дефекты означают разрывы связей, то в стекле дислокации увязываются с деформациями структурных единиц.

Данное вещество может образовать несколько полиморфных модификаций. Для моделирования стекла как кристалла, перенасыщенного дислокациями, необходимо выбрать какую-либо определенную модификацию, причем выбор произволен. Для кварца предлагается модификация хай-кварц, обладающая симметрией 622 [8, 9]. В этой модификации, как и в любой другой, существуют так называемые системы скольжения: направление и плоскость, по которым может происходить сдвиг одной части кристалла относительно другой. Дислокацию, определяемую сдвигом в определенной системе скольжения, назовем дислокационным типом. В частности, в хай-кварце существуют 10 систем скольжения и соответственно 10 дислокационных типов. Мы полагаем, что любой линейный дефект может быть представлен линейной комбинацией разных дислокационных типов. Каждый тип дислокации характеризуется линейной плотностью энергии—энергией, на которую повышается внутренняя энергия кристалла при образовании дислокационной линии данного типа единичной длины. В нулевом приближении будем считать, что эта линейная плотность энергии не зависит от плотности дислокаций. Тогда разные типы дислокаций представлены своими удельными весами, которые определяются их линейными плотностями энергии. Таким образом взаимодействие дислокаций в этом приближении прямо не учитывается. Оно в определенной степени учитывается лишь косвенным образом, о чем будет сказано ниже.

Обозначим через ρ_i плотность дислокаций i -го типа. ρ_i определяются E_i —линейной плотностью энергии: $\rho_i = \rho_i(E_i)$. При разных значениях суммарной плотности дислокаций $\rho_0 = \sum \rho_i(E_i)$ относительные статистические веса ρ_i/ρ_0 сохраняются постоянными, а дислокационная энергия равна $E_0 = \sum \rho_i(E_i) E_i$.

Мы предполагаем, что в дальнейшем удастся связать значения ρ_i/ρ_0 для стекла определенного состава с минимальными скоростями охлаждения расплава, при которых можно получить стекло.

Таким образом, при данной плотности дислокаций ρ_0 в данном приближении однозначно определяется дислокационная энергия, представляющая собой в нашем определении превышение внутренней энергии стекла над внутренней энергией идеального кристалла. Разным сортам стекла соответствует разная плотность ρ_0 , т. е. разное количество замороженной энергии. Дислокационная энергия нуждается в нормировке, поскольку собственная нормировка—это $E_0 = 0$ при $\rho_0 = 0$, что соответствует идеальному кристаллу. Такая нормировка может быть проведена из калориметрического эксперимента.

Рассмотрим вопрос о том, как связывается дислокационная модель с моделью деформируемых структурных единиц. Дислокация в кристалле, как известно [7], представляет собой сдвиг одной части кристалла относительно другой вдоль определенной (дислокационной) линии. Мы полагаем, что этот сдвиг соответствует не только разрыву химических связей, но и деформации структурных единиц (для кварца—тетраэдров). Каждому типу дислокаций ставится в соответствие набор типов деформаций тетраэдров, причем весь набор представлен на луче, исходящем из любой точки дислокационной линии и перпендикулярном ей. Если в какой-то точке имеется одновременно влияние нескольких дислокационных линий, то следует взять линейную комбинацию всех деформаций, которым подвергается данная СЕ. Таким образом косвенно учитывается взаимодействие дислокаций. Энергия же определенным образом деформированного тетраэдра может быть вычислена. Для этого мы исходим из того, что деформация

тетраэдра происходит за счет изменения длин связей Si—O, а энергия деформации определяется нелинейными упругими коэффициентами: $E_{\text{деф}} = K(X) \Delta X^2/2$. Поскольку линейная плотность энергии дислокации известна [9] и поддается определению набор типов деформации, оказывается возможным определить несколько значений энергии $E_{\text{деф}}^i$, соответствующих изменениям длин связей ΔX_i . Тогда из набора соотношений

$$K(X_i) = 2E_{\text{деф}}^i / \Delta X_i^2$$

оказывается возможным вычислить нелинейные упругие коэффициенты связей Si—O в степенном разложении.

Оценим энергию возбуждения, приходящуюся на одну связь Si—O. Линейная плотность энергии дислокации в хай-кварце составляет ~ 25 эрг/см [9], что означает что на длину 2Å (порядка длины связи Si—O) дислокационной линии приходится энергия $\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$ эрг = $0,3 \cdot 10^6$ эв. Эта энергия, мы предполагаем, распределена по связям Si—O в цилиндре высотой 2Å (одна связь) и радиусом X , содержащем $N = \pi X^2/4$ тетраэдров. Если учесть, что деформационная энергия на одну связь не может превышать 1 эв (для Si—O), число деформированных связей заведомо и намного больше $3 \cdot 10^5 \Rightarrow N \gg 7,5 \cdot 10^4$, что соответствует $X \gg 310 \text{Å}$.

На самом деле расстояние X , представляющее собой радиус поля действия дислокации, составляет величину порядка $10^8 \text{Å} = 1 \text{см}$. Поле действия дислокации на СЕ (тетраэдры) представляет собой некий потенциал, который сводится к электростатическим взаимодействиям. Все известные потенциалы такого рода могут быть представлены как степенные функции от расстояния. Следовательно, можно считать, что степень деформированности связей убывает от оси цилиндра к периферии по степенному закону. Обозначая через r_0 расстояние от оси цилиндра до ближайшего тетраэдра, r_∞ —расстояние от оси до последнего тетраэдра, деформация которого еще заметна (измерима), а a и b —степени деформации при $r=r_0$ и $r=r_\infty$ соответственно, и через D —степень деформации, имеем $D = Cr^a$, где C и a —константы, которые могут быть получены из следующих соотношений:

$$\begin{cases} a = Cr_0^a \\ b = Cr_\infty^a \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = \frac{\ln(a/b)}{\ln(r_0/r_\infty)} \\ C = b/r_\infty^a \end{cases}$$

Таким образом, в данной работе разработан подход к проблеме последовательного описания стеклообразного состояния. Предложена модель для расчета внутренней энергии однокомпонентного стекла при различных режимах его изготовления. Описанный подход (для SiO₂) годен также для описания других однокомпонентных стекол. Специфика задачи для каждого конкретного случая определяется своим набором систем скольжения в кристалле данного состава.

Кафедра оптики

Поступила 20.11.1987

ЛИТЕРАТУРА

1. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
2. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974.
3. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1974.

4. Акопян С. А. О стекловенности индивидуальных веществ и систем.—Уч. зап. ЕГУ, 1984, т. I, с. 142.
5. Акопян С. А., Рустамян А. Е., Чилингарян Ю. С. Понятие структурных единиц при стеклообразовании и некоторые теплофизические явления в стеклах.—Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 3, с. 84.
6. Мазурин О. В. Стеклование. Л.: Наука, 1986.
7. Современная кристаллография. Под редакцией Вайнштейна. М.: Наука, 1979, т. I.
8. Коттрел А. Теория дислокаций. М.: Мир, 1969.
9. Vaĉta R. D., Ashbee K. H. G. Slip systems in quartz: I, Experiments.— Amer. Mineral., 1969, v. 54, p. 1551.
10. Vaĉta R. D., Ashbee K. H. G. Slip systems in quartz: II, Interpretation.—Amer. Mineral., 1969, v. 54, p. 1574.

Ա մ ֆ ն փ ու մ

Դիսլոկացիաների տեսության հիման վրա առաջարկվում է ապակեմանն վիճակի հետևողական նկարագրման մի եղանակ: Կառուցվում է մոդել տարբեր ռեժիմներով ստացված միաբաղադրիչ ապակիների ներքին էներգիայի հաշվարկման համար:

S u m m a r y

An approach to the problem of the glass state consistent description has been suggested with application of the theory of dislocations. A model for the calculation of the one-component glass internal energy is constructed when the making regimes are different.