Propriétés micromécaniques du verre de sélénium

S. Étienne, J. Perez

► To cite this version:

S. Étienne, J. Perez. Propriétés micromécaniques du verre de sélénium. *Revue de Physique Appliquée*, 1977, 12 (5), pp.837-841. 10.1051/rphysap:01977001205083700 . jpa-00244249

HAL Id: jpa-00244249

<https://hal.science/jpa-00244249>

Submitted on 1 Jan 1977

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PROPRIÉTÉS MICROMÉCANIQUES DU VERRE DE SÉLÉNIUM

S. ÉTIENNE et J. PEREZ

Groupe d'Etude de Métallurgie Physique et de Physique des matériaux, E. R. A. 463, I. N. S. A. de Lyon, Bât. 502
20, avenue Albert-Einstein, 69621 Villeurbanne, France

Résumé. — Après avoir étudié le comportement anélastique du sélénium non cristallin dans différents domaines de fréquence et de température, nous avons pu mettre en évidence un double phénomène de dissipation d'énergie mécanique qui semble caractériser l'état vitreux. Il apparaît, en outre, que la technique de frottement intérieur qui est très sensible à la structure du matériau étudié peut donner des informations intéressantes sur l'évolution structurale du sélénium non cristallin au cours de traitements thermiques.

Abstract. — The anelastic behaviour of vitreous selenium has been studied in different ranges of frequencies and temperatures. We have observed a double phenomenon of mechanical damping which seems to be a property of the vitreous state. Furthermore it appears that the technique of internal friction, that is very sensitive to the structure of the specimen, is able to give us interesting informations about structural evolutions of vitreous selenium occurring by thermal treatments.

1. Introduction. — L'étude du processus de dissipation d'énergie mécanique est susceptible de fournir en continu des renseignements sur l'évolution structurale d'un matériau car la méthode n'est pas destructive (les déformations relatives ε imposées à l'échantillon sont de l'ordre de 10^{-5}).

Quelques auteurs ont déjà travaillé sur le comportement mécanique du sélénium amorphe. Parmi les différentes techniques utilisées, citons la mesure de viscosité [1], la mesure de la vitesse et de l'atténuation d'ondes ultrasonores [2, 3], des essais d'anélasticité à basse fréquence [4] et le calcul du module de compressibilité [5].

Pour notre part [6], nous avons étudié les spectres de frottement intérieur et de variation de module élastique dans le domaine du MHz (Fig. 1), du kHz (Fig. 2) et de l'Hz (Fig. 3). Nous avons pu mettre en évidence :

a) Un domaine basse température où le verre a un comportement *quasi élastique*. Le déplacement des atomes (situés sur des anneaux Se_8 ou des chaînes Se_n) n'a pas lieu. Dans cette zone le frottement intérieur est faible et le module élastique varie peu avec la température.

b) Un domaine intermédiaire où le verre présente un comportement à la fois *viscoélastique* et *viscoplastique*. Lorsque la température s'élève on observe une chute rapide du module élastique accompagnée d'une montée de frottement intérieur, bien avant la température de transition vitreuse conventionnelle T_g . Ce phénomène peut être attribué au mouvement — éventuellement à grande distance — de l'ensemble des atomes constituant la structure vitreuse (relaxation de type α). Signalons qu'à plus haute température, le

FIG. 1. — Spectres de frottement intérieur Q^{-1} et de variation relative du module élastique E pour deux échantillons différents. E_0 est le module à 0°C . $f = 5\text{ MHz}$.

matériau se comporte comme un liquide et peut être caractérisé alors par sa viscosité.

FIG. 2. — Spectres de frottement intérieur et variation relative du module élastique E . $f = 250$ Hz.

FIG. 3. — Spectres de frottement intérieur et de variation relative du module élastique pour deux échantillons différents. $f \approx 1$ Hz.

L'examen des spectres appelle deux remarques :

1. Pour des fréquences de l'ordre de l'Hz, on peut observer en outre une anomalie de frottement intérieur entre -50 °C et 0 °C. Cette anomalie, déjà observée par Imaoka et Sakamura [4] qui l'avait attribuée de façon vague à la relaxation de liaisons Se-Se pourrait résulter du mouvement à courte distance de certains atomes seulement autour d'une position d'équilibre sous l'action de la contrainte imposée à l'échantillon (mécanisme de type β).

2. Si les spectres de frottement intérieur et de module élastique ont tous la même allure générale, le niveau de fond continu varie d'un échantillon à l'autre. Ceci peut être attribué à des histoires thermiques différentes rencontrées en particulier au cours de l'élaboration du matériau. Les processus α (responsable de la montée de frottement intérieur) et β (caractérisé par l'anomalie) sont vraisemblablement dépendants de l'état du matériau ; leur étude peut apporter des renseignements sur sa structure. Afin de mieux séparer les deux phénomènes en jouant sur le fait que les énergies d'activation apparentes sont différentes [1 et 4], il nous a semblé intéressant de solliciter le verre de manières différentes : d'une part, en effectuant des essais de fluage

FIG. 4.

et d'autre part en procédant à des mesures d'anélasticité à très basse fréquence.

2. Essais d'anélasticité à très basses fréquences.

2.1 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — L'ensemble du dispositif est représenté sur la figure 4. Il s'agit d'un pendule de torsion inversé-compensé à très faible moment d'inertie travaillant en régime forcé. Sa fréquence de résonance élevée permet d'effectuer des mesures correctes jusqu'à un Hz environ. Le couple est transmis à l'échantillon par l'intermédiaire d'un aimant plongé entre deux bobines d'Helmholtz. Dans les domaines de fréquences et de déformations utilisés, nous avons vérifié que le couple transmis est bien proportionnel au courant I traversant les bobines. Un dispositif électronique comprend :

- l'excitation du pendule ;
- la détection par voie optique de la position angulaire du mors mobile ;
- un système d'enregistrement de la déformation en fonction de la contrainte ;
- enfin un traitement par ordinateur en temps réel pour l'exploitation ultérieure des composantes réelles et imaginaires du module de cisaillement complexe.

2.2 RÉSULTATS : FROTTEMENT INTÉRIEUR Q^{-1} EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE. — La figure 5 représente le frottement intérieur Q^{-1} en fonction de $\log_{10} f$. Le frottement intérieur à température constante est

FIG. 5. — Dépendance du coefficient de frottement intérieur Q^{-1} en fonction de la fréquence f à température constante et égale à 23 °C. La courbe 2 nous a été communiquée par M. Woïgard de l'ENSMA de Poitiers.

bien une fonction décroissante de la fréquence de sollicitation et on peut écrire en première approximation $Q^{-1} \propto f^{-n}$. La théorie [7] laisse prévoir $n = 1$ en considérant le mécanisme α pur. En fait, nous trouvons $n = 0,5$, ce qui est cohérent avec l'hypothèse concernant l'existence d'un deuxième mécanisme. Nous avons voulu confirmer l'existence de ce double comportement en effectuant un essai de fluage en torsion. En effet, notre installation nous permet ce type d'essai limité pour l'instant au domaine de température compris entre 15 °C et 80 °C. L'enregistrement représenté sur la figure 6 met bien en évidence :

- l'élasticité instantanée (AB et CD) ;
- l'élasticité retardée ou viscoélasticité, caractérisée par la déformation recouvrée DE et identifiée au phénomène β ;

FIG. 6. — Essai de fluage à 25 °C. Déformation relative $AB = 3 \times 10^{-5}$.

FIG. 7.

c) un terme de viscoplasticité EA (mécanisme de type α).

3. Etude de la dévitrification. — Nous avons utilisé la grande sensibilité des mesures anélastiques par rapport à la structure du matériau, comme le montre la figure 7 où nous comparons les spectres du sélénium totalement amorphe (courbes a) et dévitrifié (courbes c), pour suivre l'influence des traitements thermiques prolongés au-dessus de la température de transition vitreuse T_g . Afin d'assurer à l'échantillon une tenue mécanique correcte lors des chauffages au-dessus de T_g , nous lui avons fait subir un début de dévitrification par maintien à la température de 75 °C pendant 24 h. Nous avons observé l'évolution des spectres de frottement intérieur et de variation relative de module au cours de montées en températures linéaires (50 °C/h) successives. Les résultats concernant le frottement intérieur sont représentés sur la figure 8, et ceux correspondant à la variation relative du module de torsion sur la figure 9. Le maximum de frot-

FIG. 8. — Spectre de frottement intérieur pour un échantillon de sélénium partiellement dévitrifié, obtenu en cours de montées linéaires en température. La courbe en pointillés correspond à un échantillon totalement amorphe. $f \simeq 1,6$ Hz.

FIG. 9. — Spectres de variation relative du module de cisaillement G (déterminés à partir de la mesure de la période propre d'un pendule de torsion). Mêmes conditions que pour la figure 8.

tement intérieur accompagné d'un minimum de module, observé à 75 °C est attribué à la poursuite de la dévitrification : le spectre n'est d'ailleurs pas réversible. On peut penser que la montée de frottement intérieur est due à la phase amorphe qui subsiste en grande partie, puisqu'une partie de cette phase disparaît au profit de la phase cristalline trigonale ; on assiste ainsi au passage progressif du spectre a au spectre c (Fig. 7) de niveau beaucoup plus faible. La réversibilité du dernier spectre correspondant à une température maximale de 175 °C montre alors une faible évolution de structure. Ces résultats sont confirmés par des études de diffraction des rayons X qui montrent la présence d'une phase amorphe et d'une phase cristalline trigonale : il apparaît dans ces conditions que la dévitrification est incomplète.

4. Conclusion. — Nous venons de présenter un ensemble de résultats sur les propriétés micromécaniques du sélénium non cristallin et nous pouvons faire les remarques suivantes :

— Il existe un double phénomène de relaxation qui semble caractériser l'état vitreux.

— La dévitrification du Sélénium se traduit par des modifications importantes des caractéristiques inélastiques.

— Il apparaît une dispersion des résultats ; elle peut s'expliquer par le rôle de l'histoire thermique de l'échantillon. Cette hypothèse est confirmée par la chute de viscosité entraînée par un chauffage de quelques minutes à 60 °C, suivi d'un refroidissement

rapide. Des essais systématiques sont en cours dans ce domaine.

Nous envisageons d'étendre nos mesures à très basses fréquences en dessous de la température ambiante, ce qui nous permettrait de mieux séparer le mécanisme secondaire (type β) du mécanisme principal (type α).

Enfin, la décomposition du module complexe en ses deux composantes réelle et imaginaire devrait nous permettre d'en déduire avec une bonne approximation le temps de relaxation lié au phénomène principal en fonction de la température.

Bibliographie

- [1] CUKIERMAN, M., UHLMANN, D. R., *J. non Cryst. Solids* **12** (1973) 199.
- [2] GRAHAM, L. J., CHANG, R., *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 2983.
- [3] DURCEK, J., *J. Physique Colloq.* **33** (1972) C 6-95.
- [4] IMAOKA, M., SAKAMURA, H., *Glass Technology* **15** (1974) 105.
- [5] ZINGARO, R. A., COOPER, W. C., *SELENIUM* (Van Nostrand Reinhold Company, New-York) 1974.
- [6] ETIENNE, S., Communication aux journées Q^{-1} , Grenoble (1976).
- [7] PEREZ, J., GOBIN, P. F., Communication aux journées sur la caractérisation des solides non cristallins, Lyon (1976) *Revue Phys. Appl.* **12** (1977) 819.