Observation d'un phénomène de relaxation structurale dans le sélénium vitreux par mesure des propriétés mécaniques

S. Etienne, J. Pérez

► To cite this version:

S. Etienne, J. Pérez. Observation d'un phénomène de relaxation structurale dans le sélénium vitreux par mesure des propriétés mécaniques. *Revue de Physique Appliquée*, 1979, 14 (5), pp.607-611. 10.1051/rphysap:01979001405060700 . jpa-00244636

HAL Id: jpa-00244636

<https://hal.science/jpa-00244636>

Submitted on 1 Jan 1979

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.

Classification
Physics Abstracts
62.40 — 61.40

Observation d'un phénomène de relaxation structurale dans le sélénium vitreux par mesure des propriétés mécaniques

S. Etienne et J. Pérez

Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux, E.R.A. 463, I.N.S.A. de Lyon,
20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

(Reçu le 13 août 1978, révisé le 22 janvier 1979, accepté le 29 janvier 1979)

Résumé. — Un effet de relaxation structurale dans le sélénium vitreux massif a déjà été mis en évidence par des techniques calorimétriques. Nous avons observé un effet de même type en étudiant les propriétés micromécaniques du matériau (fluage et relaxation de contrainte sous faible charge, frottement intérieur) en cours de vieillissement isotherme à une température inférieure ou proche du domaine de transition vitreuse T_g . Nous montrons que la théorie du volume libre peut rendre compte qualitativement des résultats expérimentaux sans qu'une modification de la nature ou de la forme des unités structurales soit a priori nécessaire.

Abstract. — A structure relaxation effect has been previously observed in the case of bulk amorphous selenium mainly through calorimetric measurements. A similar effect is observed while studying micromechanical properties (creep and stress relaxation under small load, internal friction) during isothermal ageing at a temperature lower or near the glass transition range. It is shown that the free volume theory describes qualitatively the experimental results, any assumption about a modification of the kind or the number of structural units being not necessary.

1. Introduction. — Le passage d'un solide vitreux dans la zone de température T_g correspondant à la transition vitreuse s'accompagne d'une modification importante de certaines propriétés du matériau. Dans le cas du sélénium, la résistivité électrique, par exemple, présente une anomalie et un effet d'hystérésis importants à la traversée de ce domaine de température [1]. D'autre part, pour une température donnée, les propriétés observées dépendent fortement de l'histoire thermique [2]. Ainsi dans le cas du sélénium vitreux un effet de relaxation structurale a été observé par calorimétrie [3, 4, 5]. Cornet et Rossier [6] constatent en outre que cet effet de relaxation apparaît à la suite du chauffage du matériau au-delà d'une température (entre 50 et 60 °C) où un pic endothermique est observé sur la courbe ATD ; ils en déduisent que le sélénium vitreux se polymérise après un tel chauffage : le phénomène de relaxation structurale peut alors être interprété comme une réaction de dépolymérisation.

D'une manière générale les expériences évoquées ci-dessus se rapportent à l'état des liaisons entre les entités structurales constituant le sélénium vitreux il est alors nécessaire de compléter ces études par des mesures de propriétés caractérisant la mobilité de ces entités structurales. Nous nous sommes donc proposés d'effectuer des mesures de propriétés micromécaniques : frottement intérieur à basse fréquence, fluage et relaxation de contrainte. Ces mesures font

également apparaître un effet de relaxation structurale ; nous proposons alors une description des résultats obtenus en invoquant simplement la notion de volume libre.

2. Conditions expérimentales. — **2.1 APPAREIL- LAGE.** — L'échantillon qui se présente sous la forme d'une plaquette de $60 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ constitue l'élément de rappel d'un pendule de torsion. Pour augmenter la quantité d'information présentée par un spectre de frottement intérieur en fonction de la température, on cherche généralement à décaler l'ensemble du spectre vers les basses températures en abaissant la fréquence : nous effectuons donc des mesures avec un pendule pouvant fonctionner aux très basses fréquences (10^{-5} à 1 Hz) en régime forcé, son moment d'inertie étant très faible [7].

A l'aide de ce dispositif, les propriétés mécaniques de l'échantillon sont étudiées sous faibles charges ; en effet, la déformation relative maximale imposée élastiquement à l'échantillon est de l'ordre de 10^{-5} . La contrainte appliquée à l'échantillon est soit sinusoïdale (étude du module de cisaillement complexe), soit en échelon (essais de fluage-relaxation, mesure de la viscosité, mise en évidence de l'élasticité retardée).

2.2 ETAT DU MATÉRIAU. — Le sélénium, de pureté 5-9 a été obtenu à l'état vitreux par trempe à l'air

Fig. 1. — Essai de fluage effectué en torsion sur le même échantillon à 17 °C par différents temps de vieillissement après trempe : 600 s (b), 7 200 s (c), $1,3 \times 10^4$ s (d) et 10^7 s (a). La contrainte appliquée est à chaque fois égale à 10^{-5} G : pour cette valeur faible le comportement du matériau est sensiblement newtonien. Les déformations élastiques, recouvrable et permanente sont notées ε_0 , ε_r et ε_p respectivement.

[Torsional creep test obtained at 17 °C for various times of ageing after quenching and for the same specimen (the applied stress is about 10^{-5} G : for this low value, the behaviour of the specimen is expected to be newtonian) : 600 s (b), 7 200 s (c), $1,3 \times 10^4$ s (d), 10^7 s (a). The elastic, recovered and permanent deformation are denoted ε_0 , ε_r and ε_p respectively.]

à partir de 400 °C environ. L'examen métallographique permet de vérifier que le nombre de bulles observables (diamètre au moins égal à quelque 10^{-6} m) est négligeable. Après avoir été étudié dans l'état vieilli (plusieurs semaines à la température ordinaire), le matériau est porté pendant 300 s à 70 °C puis refroidi par trempe à l'eau. Dans la suite de ce travail, nous qualifierons l'état de l'échantillon ainsi traité d'état de base.

3. Résultats expérimentaux. — A l'état vieilli, l'essai de fluage et de relaxation conduit à la courbe a de la figure 1. Il apparaît clairement que la déformation par fluage est faible (environ 2×10^{-6} au bout de 2×10^4 s) et, en outre, la partie recouvrable de la déformation reste inférieure à 10^{-6} . Nous avons ensuite étudié le vieillissement à température ordinaire d'un échantillon à l'état de base.

3.1 ESSAIS DE FLUAGE ET DE RELAXATION. — Les courbes b, c, d correspondent à trois exemples de réponse de l'échantillon à un créneau de contrainte pour différentes durées de vieillissement. Une analyse quantitative fine nécessiterait l'introduction de distributions dans les temps et les intensités de relaxation ; néanmoins, en première approximation on remarque

que dans le cas de l'échantillon dans l'état de base, la viscosité apparente est bien plus faible qu'à l'état vieilli ; d'autre part, la composante viscoélastique représentée par la partie recouvrable de la déformation est plus importante.

De plus l'évolution de ces deux grandeurs semblent corrélées au cours du vieillissement. La figure 2

Fig. 2. — Evolution de la viscosité apparente à 17 °C avec le temps de vieillissement.

[Viscosity behaviour during ageing at 17 °C.]

représente plus globalement l'évolution de la viscosité apparente (en cisaillement, lors du vieillissement).

3.2 ETUDE DU MODULE DYNAMIQUE COMPLEXE. — Afin de préciser les résultats obtenus en fluage et relaxation de contrainte nous avons soumis le matériau à une contrainte sinusoïdale très basse fréquence (0,008 Hz) et observé l'évolution du module de cisaillement complexe $G^* = G e^{j\varphi}$ que nous caractériserons par son module G et le coefficient de frottement intérieur $Q^{-1} = \tan \varphi$. G et Q^{-1} sont obtenus après traitement numérique des données caractérisant les cycles contrainte-déformation [8]. La période de travail a été choisie de façon à être du même ordre de grandeur que les temps de relaxation observés lors des mesures précédentes, c'est-à-dire en 1^{re} approximation, le temps pendant lequel s'effectue la recouvrance de la déformation.

Nous avons effectué deux types d'essais :

a) A température constante (Fig. 3) : mesure du module et du coefficient de frottement intérieur en fonction du temps après trempe, mettant en évidence l'évolution des propriétés mécaniques.

Fig. 3. — Evolution du module G (unité arbitraire) et du coefficient de frottement intérieur Q^{-1} avec le temps de vieillissement à 17 °C. [Evolution of the shear modulus G (arbitrary unit) and of internal friction Q^{-1} during ageing at 17 °C.]

b) A température variable (Fig. 4) : après trempe à 12 °C, les spectres de module et de frottement intérieur ont été tracés tout d'abord au cours du premier refroidissement jusqu'à température de l'azote liquide, pendant lequel la relaxation structurale est figée. Le maintien de la structure au refroidissement est bien confirmé par les spectres $G(T)$ et $Q^{-1}(T)$ obtenus au cours de montées en température successives : il faut en effet atteindre des températures voisines de la température de trempe pour une évolution notable des spectres apparaissant pendant la mesure (valeur

plus faible de Q^{-1} et plus élevée pour G à une température donnée).

4. Discussion. — L'évolution des propriétés mécaniques que nous venons de présenter traduisent un effet de relaxation structurale après trempe. Cet effet, peut être décrit en considérant la dépendance très classique des paramètres thermodynamiques d'un matériau vitreux en fonction de l'histoire thermique. Considérons par exemple la variation du volume spécifique V avec la température représentée schématiquement sur la figure 5 [9].

Cette figure nous permet de rappeler les définitions de la zone de transition T_g (domaine séparant la droite caractéristique du liquide surfondu de celle du verre), la température fictive T_{gf} (intersection des deux droites précédentes extrapolées) et la température T_0 pour laquelle l'entropie configurationnelle s'annule). A l'aide de cette figure, l'histoire thermique de nos essais se résume ainsi :

a) Chauffage à 70 °C pendant 300 s (point A) : une telle durée est supérieure au temps de relaxation structurale [4], mais insuffisante pour entraîner une dévitrification notable comme le montre d'une part

Fig. 4. — Spectre de frottement intérieur et de module présentés sur un même échantillon au cours de montées successives en température jusqu'à : - 5 °C (○), + 12 °C (●), + 20 °C (Δ), et + 20 °C (▲).

[Internal friction and modulus spectra during successive heating (for the same specimen) up to : - 5 °C (○), + 12 °C (●), + 20 °C (Δ) and + 20 °C (▲).]

Fig. 6. — Spectre de frottement intérieur mesuré à la fréquence de 1 Hz, l'échantillon de sélénium étant dans l'état vieilli (a) ou dans l'état trempé (b).

[Internal friction spectrum measured at 1 Hz with aged (a) and quenched (b) material.]

de relaxation ; ainsi au cours du vieillissement l'évolution de la partie recouvrable ϵ_r de la déformation est plus importante (Fig. 1) que celle du frottement intérieur dans le domaine -20 , -60 °C (Fig. 4) dans lequel le phénomène β serait prépondérant [7]. Sur la figure 6, nous avons porté les courbes $Q^{-1} = f(T)$ mesurées plus classiquement au pendule de torsion à une fréquence de l'ordre de 1 Hz. Les résultats sont qualitativement semblables à ceux de la figure 4, mais la variation liée au vieillissement est moins importante, justifiant par là même l'utilisation de notre technique basse fréquence. On peut noter, en outre, que l'anomalie (phénomène β) est plus ou moins nette suivant l'état de vieillissement du sélénium, et cela pourrait être à l'origine des différences observées entre les divers résultats [7, 13].

La discussion précédente nous conduit à décrire l'évolution des propriétés du sélénium vitreux lors du vieillissement en termes de diminution de volume libre (ou d'entropie configurationnelle). Un tel effet de vieillissement pourrait alors être un phénomène tout à

fait général comme tendent à le montrer des résultats semblables obtenus dans le cas des verres d'oxydes [14] ou des verres organiques [15]. Toutefois, dans le cas du sélénium vitreux, nous devons rappeler l'hypothèse de la transformation des anneaux en chaînes lors du chauffage à 70 °C ; le vieillissement incluerait alors un processus de dépolymérisation [6]. Cette idée, proche de celle relative à l'évolution de la réaction équilibrée chaînes-anneaux [4] implique toutefois, dans la mesure où les effets de relaxation structurale observés par méthode calorimétrique et par méthodes mécaniques ont la même origine, que la viscosité du sélénium augmente avec la fraction d'anneaux ; cela n'est pas en accord avec les remarques de divers auteurs [16, 17] : le contraire est même envisagé dans le cas du soufre [17]. En outre, dans l'hypothèse de l'évolution monotone de l'équilibre, il faudrait admettre d'après le modèle de Stephens [4] que les variations de propriétés mécaniques que nous avons observées (en particulier la variation de viscosité de deux ordres de grandeur) résultent d'une variation de la fraction d'anneaux qui évoluerait seulement entre 65 % et 75 % environ.

On doit noter que les phénomènes de vieillissement discutés ci-dessus entraînent un déplacement vers les temps longs de la courbe de distribution des temps de relaxation structurale. En fonction de cette remarque, nous envisageons une étude plus systématique de l'évolution des temps de relaxation mécanique associés à nos expériences.

En conclusion, nos mesures portant sur les propriétés micromécaniques du sélénium vitreux révèlent un phénomène d'évolution structurale vers T_g que l'on peut décrire, au moins formellement en utilisant les notions de température fictive et de volume libre. Une telle description peut rendre compte qualitativement des résultats expérimentaux sans qu'à priori soit nécessairement invoquée une quelconque modification de la nature ou de la forme des unités structurales. Cette évolution structurale du sélénium vitreux, d'ailleurs également observée par mesures ultrasonores [18, 19], pourrait être assimilée à celle observée dans d'autres systèmes vitreux (organiques ou minéraux).

Bibliographie

- [1] CHANG, R., *Appl. Phys. Lett.* **1** (1965) 231.
- [2] WINTER, A., *J. Can. Ceram. Soc.* **41** (1972) 27.
- [3] DAS, G. C., BEVER, M. B., UHLMAN, D. R. and MOSS, S. C., *J. Non-Cryst. Solids* **7** (1972) 251.
- [4] STEPHENS, R. B., *J. Non-Cryst. Solids* **20** (1976) 75.
- [5] SWIATKOWSKI, W., *Rocz. Chem.* **47** (1973) 367.
- [6] CORNET, J. et ROSSIER, D., *Proceed. 5th Intern. Conf. Amorphous and liquid semiconductors*, Ed. Stuke, J. and Breining, W., **1** (1973) 267.
- [7] ETIENNE, S. et PEREZ, J., *Revue Phys. Appl.* **12** (1977) 837.
- [8] ETIENNE, S., en cours de publication.
- [9] HARRISON, G., *The dynamic properties of supercooled liquids* (Acad. Press, New York) 1976 23.
- [10] CHEN, H. S., *J. Non-Cryst. Solids* **22** (1976) 135.
- [11] JOHARI, G. P., *Proceed. Workshop on the glass transition and nature of the glassy state*, Ed. Simha, R. and Goldstein, M. (New York Acad.) (in press).
- [12] GOLDSTEIN, M., *Non crystalline solids*, Ed. Frischat, G. H., (Trans. Tech. Public.) 1977 391.
- [13] STRUIK, L. C. E., *Physical ageing in amorphous polymers and other materials* (Elsevier Sci. Publis. Co) 1978 22.
- [14] RÖTGER, H., *Amorphous materials*, Ed. Douglas, R. W. and Ellis, B. (Wiley Intersc.) 1972 125.
- [15] KOVACS, A. J., *Adv. Polymer Sci.* **3** (1964) 394.
- [16] STEPHENS, R. B., *Tech. Report. Office of Naval Research*, N00014-77-C-0002 (1977).
- [17] EISENBERG, A. and TOBOLSKY, A. V., *J. Polym. Sci.* **46** (1960) 19.
- [18] KITTINGER, E., *J. Non-Cryst. Solids* **27** (1978) 421.
- [19] ETIENNE, S., GUENIN, G. et PEREZ, J., *Soumis à publication*.