

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

О КОРРЕЛЯЦИИ МИКРОТВЕРДОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ  
ДЛЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. Ю. С. Тверьянович\*

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия**\*e-mail: tys@bk.ru*

Поступила в редакцию 02.09.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

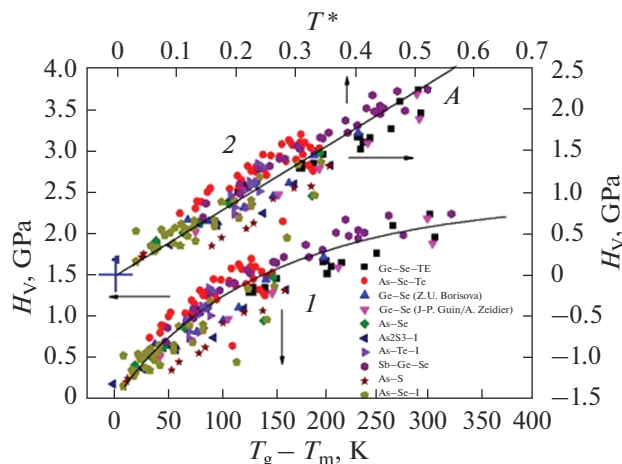
Обсужден вопрос о корректном представлении корреляции микротвердости и температуры размягчения стекол. Вид указанной корреляции зависит от структуры стекол и может быть использован для анализа последней. В качестве примера обсуждена зависимость микротвердости от температуры размягчения стекол системы фосфор–селен. Отмечено, что зависимость микротвердости от приведенной температуры для близких по структуре стекол эквивалентна зависимости микротвердости от температуры отдельных стекол. Измерение температурных зависимостей микротвердости отдельных стекол позволит получить более прецизионные результаты для обсуждения особенностей их структуры по сравнению с зависимостью микротвердости от температур размягчения разных, но близких по составу стекол.

**Ключевые слова:** микротвердость, температура размягчения, стекла**DOI:** 10.31857/S0132665122010164

Корреляция микротвердости при температурах ниже  $T_g$  (микротвердости по Виккерсу –  $H_V$ ) и температуры размягчения стекол ( $T_g$ ) отмечается в большом количестве работ [1–7]. Причем эти работы посвящены не только халькогенидным стеклам [2, 3], но и другим группам стеклообразных материалов: оксидным стеклам [4, 5], органическим стеклам [6, 7]. Это указывает на общий характер указанной взаимосвязи [1]. Во всех случаях речь идет о корреляции, описываемой для группы стекол с близким характером межатомных взаимодействий линейной зависимостью. В работе [2] для значительного количества типичных халькогенидных стекол предлагается следующая линейная взаимосвязь  $H_V$  и  $T_g$ :

$$T_g = 1.6H_V + 211. \quad (1)$$

При этом  $T_g$  выражается в градусах Кельвина, а  $H_V$  в кг/см<sup>2</sup>. Такой подход не учитывает зависимость от температуры  $H_V$ . И хотя подавляющее большинство измерений проводится при комнатной температуре, это снижает степень общности получаемого результата. Учесть это можно, если в качестве аргумента зависимости  $H_V(T_g)$  использовать не саму  $T_g$ , а разность между  $T_g$  и температурой измерения ( $T_m$ ) микротвердости. Если все измерения  $H_V$  для обрабатываемого массива данных были проведены при одной и той же температуре, такая замена аргумента приведет только к синхронному смещению всех экспериментальных точек по оси температур.



**Рис. 1.** Зависимости микротвердости, измеренной при комнатной температуре, для 10 халькогенидных стеклообразующих систем от температуры размягчения. Зависимость (1) построена в координатах  $H_V(T_g - T_m)$ . (Расшифровка обозначений экспериментальных точек, относящихся к различным стеклообразующим системам, дана во вставке внизу, справа.) Зависимость (2) построена в координатах  $H_V(T^*)$ . Синий крест соответствует началу координат для этой зависимости. Экспериментальные данные взяты из книги [8], а для системы Ge–Se также из [9, 10].

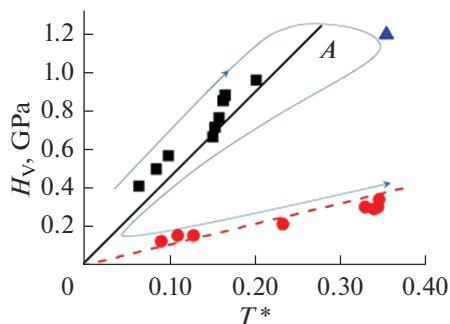
Следует учитывать то, что, например, для стекла, имеющего  $T_g = 350$  К, изменение величины  $(T_g - T_m)$  в результате вариации состава стекла на  $100^\circ$  значительно, а для стекла, имеющего  $T_g = 700$  К, такое же изменение величины  $(T_g - T_m)$  не столь существенно. Это означает, что если мы хотим совместить на одном графике зависимости  $H_V$  для стекол с существенно разной  $T_g$ , в качестве аргумента следует использовать не  $(T_g - T_m)$ , а отношение  $T^* \equiv (T_g - T_m)/T_g$ . Величину  $T^*$  будем называть приведенной температурой. Справедливость этого утверждения наглядно демонстрируют зависимости, построенные с использованием экспериментальных данных для типичных халькогенидных стекол,  $T_g$  которых меняется в широком интервале температур: от комнатной температуры до 620 К (рис. 1). Видно, что зависимость  $H_V(T_g - T_m)$  (так же, как и зависимость  $H_V(T_g)$ ) в отличие от зависимости  $H_V(T^*)$  не может быть описана линейной функцией. Линейная зависимость  $A$  на рис. 1 (та же самая, что и линейная зависимость  $A$  на рис. 2) описывается уравнением

$$H_V = h_l T^*, \quad (2)$$

где  $h_l$  — множитель, равный 4.4 ГПа. Этот множитель определяет предельную величину микротвердости типичных халькогенидных стекол при  $T^* \rightarrow 1$ . Такую микротвердость имеют промышленные стекла, в частности листовое стекло.

Если изменить знак  $T^*$  и прибавить единицу, то в качестве аргумента зависимости  $H_V$  от  $T_g$  мы получим  $T_m/T_g$ . То есть температуру измерения  $H_V$ , выраженную в долях  $T_g$ . Зависимость  $H_V(T_m/T_g)$  останется линейной<sup>1</sup>. Из сказанного становится ясным, что для зависимости  $H_V(T^*)$  не существенно за счет какой из двух величин ( $T_g$  или  $T_m$ ) меняется аргумент. Иными словами, можно строить зависимость микротвердости, из-

<sup>1</sup> Далее будем использовать зависимость  $H_V(T^*)$ , так как она имеет привычный вид: возрастание микротвердости при увеличении приведенной температуры.



**Рис. 2.** Зависимость  $H_V(T^*)$  для системы P–Se. Линейная зависимость  $A$  та же, что и на рис. 1. Зигзагообразная стрелка указывает направление увеличения содержания фосфора. Синий треугольник соответствует составу PSe. Экспериментальные данные взяты из книги [8].

меренной при комнатной температуре, от величины  $T_g$  для ряда близких по природе стекол, а можно строить зависимость  $H_V$  одного и того же стекла, измеренной при разных температурах.

В предыдущих работах различные авторы ограничивались констатацией линейной зависимости  $H_V$  от  $T_g$ . Давалось объяснение существованию этой в какой-то степени линейной зависимости. Однако значимость любой закономерности в первую очередь определяется возможностью ее использования для анализа природы изучаемого вещества. Работ, в которых используется обсуждаемая закономерность для трактовки особенностей природы той или иной стеклообразующей системы, обнаружить не удалось.

Однако возможность такого подхода существует. В качестве примера рассмотрим зависимость  $H_V(T^*)$  для стекол системы P–Se (использованы экспериментальные данные, опубликованные в [8]). При первых добавках фосфора к селену рост  $H_V$  и  $T_g$  (рис. 2) объясняется переходом от цепочечной структуры селена к трехмерной сетке связей P–Se. При превышении содержания фосфора 50 ат. % наблюдается резкое падение обоих параметров. Это связано с формированием замкнутых молекул  $P_4Se_3$ , связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса [8]. Дальнейшее увеличение содержания фосфора ведет к формированию характерных для фосфора фрагментов полимерных цепей, связывающих между собой молекулярные структуры [8] и, соответственно, росту как  $H_V$  так и  $T_g$ . Таким образом, построение диаграммы  $H_V(T^*)$  позволяет получить информацию об особенностях строения исследуемых стекол.

По каким же причинам указанные диаграммы не находят широкого применения при изучении стеклообразных материалов? По-видимому, использование в качестве аргумента  $T_g$  приводило к ощутимым отклонениям от линейной зависимости, на фоне которых трудно обнаружить особенности поведения конкретных стеклообразующих систем. Эффективность использования диаграмм  $H_V(T^*)$  для изучения особенностей строения стекол можно повысить, строя диаграмму  $H_V(T^*)$  для каждого отдельного состава стекла по результатам измерения  $H_V(T_m)$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сандитов Д.С., Бартнев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
2. *Freitas J., Shimakawa K., Kugler S.* Some remarks on the glass-transition temperature in chalcogenide glasses: a correlation with the microhardness ruben // *Chalcogenide Letters*. 2013. V. 10. № 1. P. 39–43.
3. *Kugler S., Shimakawa K.* Amorphous Semiconductors // Cambridge University Press, 2015. 147 p.
4. *Balta Calleja F.J., Sanditov D.S., Privalko V.P.* Review: the microhardness of non-crystalline materials // *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. № 21. P. 4507–4516.
5. *Fakirov S.* The Relationship Between the Microhardness and Glass Transition Temperature of Inorganic Glasses Compared with Polymeric Glasses // *International J. Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2005. V. 54. № 12. P. 1185–1189.
6. *Fakirov S., Baltá Calleja F.J., Krumova M.* On the Relationship between Microhardness and Glass Transition Temperature of Some Amorphous Polymers // *J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1999. V. 37. № 13. P. 1413–1419.
7. *Slouf M., Strachota B., Strachota A., Gajdosova V., Bertschova V., Nohava J.* Macro-, Micro- and Nanomechanical Characterization of Crosslinked Polymers with Very Broad Range of Mechanical Properties // *Polymers*. 2020. V. 12. № 2951. 26 p.
8. *Borisova Z.U.* Glassy Semiconductors. Plenum. N.Y. 1981. 505 p.
9. *Zeidler A., Salmon P.S., Whittaker D.A.J., Pizzey K.J., Hannon A.C.* Topological Ordering and Viscosity in the Glass-Forming Ge–Se System: The Search for a Structural or Dynamical Signature of the Intermediate Phase // *Front. Mater.* 2017. V. 4. № 32. 15 p.
10. *Guin J.-P., Rouxel T., Keryvin V., Sangleboeuf J.-C., Serre I., Lucas J.* Indentation creep of Ge–Se chalcogenide glasses below  $T_g$ : Elastic recovery and non-Newtonian flow // *J. Non-Cryst. Solids*. 2002. V. 298. № 2–3. P. 260–269