
ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ МИКРОТВЕРДОСТЬЮ И ТЕМПЕРАТУРОЙ СТЕКЛОВАНИЯ 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 28.03.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

В данной работе рассмотрен переход стекла в размягченное (вязкое) состояние в результате одновременных воздействий температуры и механических напряжений. Такой подход позволяет описать температурную зависимость микротвердости стекла ниже температуры стеклования и обосновывает ранее предложенную функциональную взаимосвязь этих двух параметров. В качестве иллюстрации предлагаемая модель применяется к классическому халькогенидному стеклу, а именно к стеклообразному селену и стеклам на его основе. Важный результат заключается в том, что установлена связь между микротвердостью и энтальпией стекла.

Ключевые слова: стеклообразные материалы, микротвердость, температура стеклования, энтальпия стекла

DOI: 10.31857/S013266512204014X

ВВЕДЕНИЕ

Микротвердость является важным эксплуатационным свойством стеклообразных материалов. Его величина особенно критична для халькогенидных стекол, так как они обладают низкой микротвердостью по сравнению с другими оптическими стеклообразными материалами [1]. Большое значение имеет не только знание величины микротвердости в нормальных условиях (комнатная температура и атмосферное давление), но и знание зависимости микротвердости от внешних условий. Тем не менее, прямые измерения остаются единственным источником информации о микротвердости стекол. Отсутствие теоретически обоснованных взаимосвязей микротвердости с другими характеристиками стекол существенно усложняет сбор информации об этом свойстве и о закономерностях воздействия на него внешних условий. Конечно, предпринимаются попытки установления корреляции между микротвердостью и другими свойствами стекол. В особенности это относится к свойствам, близким по своей природе, таким как, например, упругие модули [2]. Однако эти корреляции являются чисто эмпирическими и не обладают прогностическим потенциалом. В данной работе предложена теоретически обоснованная взаимосвязь между микротвердостью и термодинамическими свойствами стекол.

Существует значительное количество работ, в которых говорится о линейной связи между температурой размягчения (T_g) и микротвердостью (обычно речь идет о микротвердости по Виккерсу H_V) для близких по природе стеклообразных материалов. Из общих соображений такая взаимосвязь ожидаема, так как оба этих параметра характе-

ризуют “прочность” сетки стекла, в одном случае по отношению к механическим, в другом случае к термическим воздействиям. Эти работы посвящены как оксидным, органическим так и халькогенидным стеклам [3–9]. Например, для халькогенидных стекол авторы [4] предложили следующую функциональную зависимость температуры стеклования от микротвердости:

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

В работе [10] высказываются соображения, согласно которым H_V является линейной функцией не T_g , а $T^* = \frac{T_g - T_H}{T_g}$, где T_H – температура измерения микротвердости.

Показано, что для большого набора халькогенидных стекол, T_g которых изменяется в широком интервале температур, наблюдаются значительные отклонения от зависимости (1), в то время как зависимость

$$H_V = 4.4 \frac{T_g - T_H}{T_g}, \quad (2)$$

действительно хорошо описывает экспериментальные данные для стекол 170 составов. При этом говорится о том, что знание корректной аналитической зависимости $H_V(T_g)$ может быть полезно для обсуждения особенностей строения конкретных стекол. Попытаемся обосновать линейность зависимости (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании до температуры размягчения стекло получает количество тепловой энергии, достаточное для перехода из упруго-хрупкого состояния в вязко-пластическое. Этот переход можно реализовать и другим способом. Разберем ситуацию с микротвердостью. К индентору прикладывается постоянная нагрузка, и он погружается в стекло, совершая пластическую деформацию. При этом площадь опоры индентора растет, а его давление на стекло падает. При каком-то давлении он перестает погружаться. Пластическая деформация стекла завершается. Таким образом, микротвердость это граничное давление между вязко-пластичным и упруго-хрупким состояниями стекла. Ситуацию с индентором можно представить и по-другому. Приподыдем индентор и вновь приведем в соприкосновение с образцом, начав увеличивать на него нагрузку. Вещество сжимается, но сначала деформируется обратимо. Совершается работа против упругих сил. При достижении граничного значения совершенной работы вещество начнет деформироваться пластично (течь). Стекло размягчится.

В отличие от температуры, которая сама по себе с точностью до константы Больцмана характеризует энергетическое воздействие, давление, для перевода его в энергетические единицы необходимо домножить на некий объем (обозначим ω), характеризующий процесс перехода на микроскопическом уровне.

Переход между упруго-хрупким и вязко-пластичным состояниями стекла в общем случае осуществляется под действием двух энергетических факторов: давления, точнее, потенциальной энергии механических напряжений (ωH_V) и температуры (kT_g). Если они действуют одновременно, то естественно считать, что при переходе из хрупкого состояния в пластичное сумма их воздействий постоянна и не зависит от соотношения между ними. То есть, при некотором давлении P и температуре T можно записать следующее условное равенство:

$$\omega H_V(T) + kT_g(P) = (\omega H_V^0) = (kT_g^0). \quad (3)$$

Где верхний индекс 0 означает нулевое давление для T_g и нулевую температуру для H_V . H_V измеряют при T_H , а T_g измеряют при атмосферном внешнем давлении (поэтому

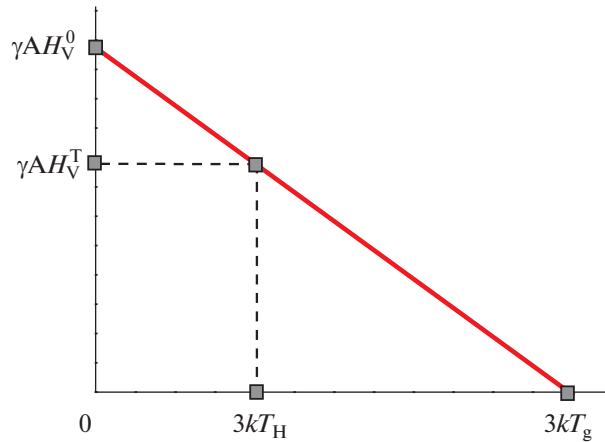


Рис. 1. Условное изображение сложения механического и термического воздействий, переводящих стекло в размягченное состояние. Ниже прямой находится упруго-хрупкое состояние, выше – вязко-пластичное.

в дальнейшем верхний индекс T_g опустим). Следовательно, не только температура измерения влияет на величину микротвердости, но и давление влияет на величину температуры размягчения. Хотя это известно, но следует учесть, что речь идет не о всестороннем давлении. Речь идет о комплексном механическом воздействии, которое испытывает материал при измерении микротвердости. Это воздействие имеет две составляющие: всестороннее сжатие и напряжение сдвига. Причем переход в пластичное состояние скорее происходит в результате приложения напряжения сдвига.

Уточним смысл параметра ω . Будем считать, что под действием внешнего давления $H_V(T)$ объем ω уменьшается на величину $\gamma\omega$ (γ – вообще говоря, может зависеть от температуры, однако для простоты будем считать ее величину постоянной). Тогда

$$\gamma\omega H_V^0 = \frac{3}{2}nkT_g, \tag{4}$$

где n – число атомов в объеме ω . В свою очередь $\omega = nA$, где A – объем, занимаемый одним атомом. Окончательно имеем:

$$\gamma A H_V^0 = \frac{3}{2}kT_g. \tag{5}$$

Из треугольника (рис. 1) следует, что при температуре измерения микротвердости T_H (обычно $T_H = 300$ К):

$$H_V(T_H) = H_V^0 \frac{T_g - T_H}{T_g}. \tag{6}$$

То есть, получаем линейную зависимость именно от того аргумента, который был предложен в [10] $T^* = \frac{T_g - T_H}{T_g}$.

В таком случае величина H_V^0 (постоянная величина для выбранной группы стекол с близкой природой, равная микротвердости при абсолютном нуле, которая определяется параметрами химической связи) может быть рассчитана из значения T_g и H_V при какой-нибудь температуре. Для того, чтобы понять в какой степени приведенные вы-

ражения разумны, проведем оценку параметра γ . Из уравнения (5) имеем $\gamma = \frac{3kT_g}{2H_V^0 A}$,

где для типичных халькогенидных стекол $H_V^0 = 4.4$ ГПа (см. [11]). $A \approx (0.3 \text{ нм})^3$. Подставляя типичное для халькогенидных стекол значение $T_g = 400$ К, получаем $\gamma = 0.07$. Результат вполне разумен. Действительно, согласно [11] средняя величина адиабатической сжимаемости для стекол системы Sb–Ge–Se равна $7 \times 10^{-11} \text{ м}^3/\text{Дж}$. Умножая ее на 4.4 ГПа, получаем $\gamma = 0.03$.

Уравнение (5) предполагает независимость теплоемкости стекла от температуры. Учитывая то, что температура Дебая для халькогенидных стекол много ниже комнатной, а измерения H_V ведутся при комнатной температуре, которая ниже T_g (вблизи T_g происходит резкое возрастание теплоемкости стекла C_p , см. например [12]). Это допущение приемлемо в случае построения зависимости измеренных при комнатной температуре значений H_V различных стекол от их T_g . Но уравнение (6) можно рассматривать не только как функцию, описывающую зависимость величины H_V , измеренной при комнатной температуре, от T_g для разных стекол. Этой функцией можно описывать зависимость H_V определенного стекла от температуры измерения микротвердости (T_H). Однако температурные зависимости микротвердости стекла, близкого по составу Se, [12] и стекла $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ [13] не подчиняются уравнению (6). Они демонстрируют резкое ускорение падения микротвердости при приближении к T_g . Указанная особенность в поведении зависимостей $H_V(T)$ двух стекол (резкое падение микротвердости вблизи T_g) связана с существенным увеличением C_p при переходе через T_g . Отклонения от линейной зависимости $H_V(T)$ возникнут и при низких температурах, так как ниже температуры Дебая C_p будет падать как T^3 . Поэтому H_V при понижении температуры быстро замедлит свой рост и при абсолютном нуле не достигнет значения, предсказываемого в рамках допущения независимости теплоемкости от температуры (H_V^0).

Таким образом, предполагать постоянство теплоемкости стекла при изменении температуры недопустимо. Тогда на рис. 1 необходимо произвести следующие замены:

$$\frac{3}{2}kT_H \rightarrow \mathcal{H}(T_H); \quad \frac{3}{2}kT_g \rightarrow \mathcal{H}(T_g); \quad (7)$$

где $\mathcal{H}(T)$ – энтальпия при соответствующей температуре, определенная с учетом зависимости теплоемкости от температуры. Тогда уравнение (6) может быть переписано следующим образом:

$$H_V(T_H) = H_V^0 \Delta \mathcal{H}_H / \mathcal{H}_g, \quad (8)$$

где $\Delta \mathcal{H}_H$ – приращение энтальпии при увеличении температуры от T_H до T_g , \mathcal{H}_g – энтальпия при температуре T_g .

Исходя из этих представлений, воспользовавшись температурной зависимостью теплоемкости и энтальпии стеклообразного селена от абсолютного нуля до 1000 К [14], может быть рассчитана зависимость $H_V(T)$ от абсолютного нуля до T_g для стеклообразного селена. Прежде чем это сделать учтем, что зависимость (2) была получена в результате обобщения экспериментальных данных для 170 различных халькогенидных стекол. При этом в [10] отмечено, что характер зависимости $H_V(T^*)$ для конкретной стеклообразующей системы отражает особенности строения и химических связей, формирующих сетку стекла. Этот тезис проиллюстрирован на примере стекол системы P–Se [10]. Поэтому, прежде чем рассчитывать температурную зависимость H_V для Se, необходимо выяснить параметры линейной зависимости $H_V(T^*)$ именно для сте-

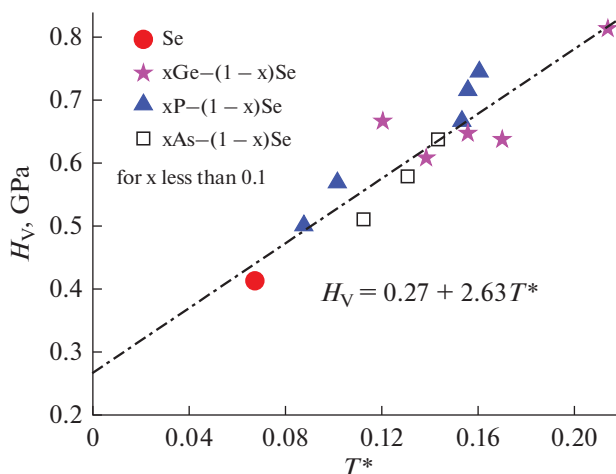


Рис. 2. Температурная зависимость $H_V(T^*)$, построенная по экспериментальным данным [11] для стекол с содержанием селена не менее 90 ат. %. На рисунке приведено уравнение, описывающее эту зависимость. Из него следует, что при T_g селен будет иметь микротвердость $H_V^g = 0.27$ ГПа, а величина H_V^0 для стекол, основным структурным элементом которых являются цепи селена, равна 2.9 ГПа.

кол, построенных на основе цепей селена. Была построена зависимость $H_V(T^*)$ с использованием экспериментальных данных по H_V и T_g [11], относящихся к стеклам, содержащим в своем составе не менее 90 ат. % Se. В состав остальных 10 ат. % входят As, P, Ge. Результаты приведены на рис. 2.

Для расчета $H_V(T)$ были использованы нормированные на абсолютные значения данные по теплоемкости [14] и относительные значения теплоемкости, измеренные в широком интервале температур, из работы [15]. Результат представлен на рис. 3.

Уравнение (6) описывает зависимость H_V некоторого стекла от температуры (T_H). С другой стороны, в литературе имеется большое количество экспериментальных данных по микротвердости для разных стекол, измеренных при одинаковой температуре ($T_H = 20^\circ\text{C}$). Предположим, что все эти стекла имеют схожую природу в том смысле, что значения константы H_V^0 уравнении (6) для этих стекол имеют близкие значения. В таком случае уравнение (6) будет описывать линейную зависимость H_V для разных стекол от $T^* = \frac{T_g - T_H}{T_g}$. На самом деле такое поведение продемонстрировано на рис. 2

для стекол с очень похожими составами. Рис. 4 показывает, что эта закономерность также справедлива для более широкого круга халькогенидных стекол.

Остановимся на вопросе корректности предложенной модели. Выше отмечалось существование зависимости величины микротвердости от температуры измерения и температуры размягчения от давления, при котором проводится измерение. Однако модель учитывает эту зависимость в рамках аддитивного приближения, суть которого отражена на рис. 1. Модель в дальнейшем может быть скорректирована учетом зависимости параметра γ от температуры и зависимости теплоемкости от давления.

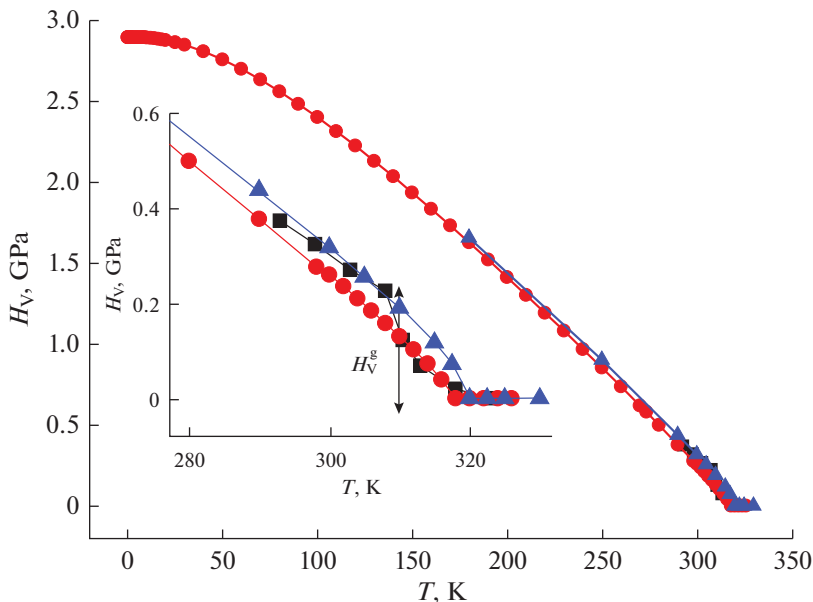


Рис. 3. Температурная зависимость микротвердости селена. ■ – экспериментальные данные для стекла $\text{Se}_{0.997}\text{As}_{0.003}$ [12], ▲ и ● – результаты расчетов по уравнению (8) с использованием данных по теплоемкости [14, 15] и параметра H_V^0 , найденного из зависимости рис. 2. Экспериментальные данные [15], использованные при расчете зависимостей, относятся к образцам с разной термической предисторией (▲ и ●). На вставке показан высокотемпературный участок зависимости в увеличенном масштабе. Двойная стрелка показывает параметр H_V^g , предсказанный зависимостью на рис. 2.

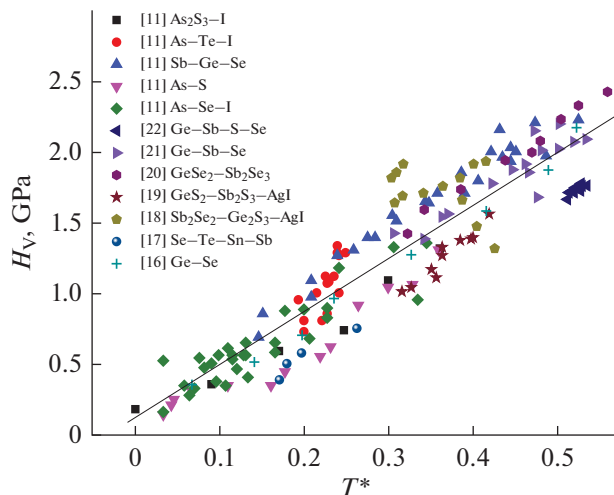


Рис. 4. Зависимость микротвердости различных халькогенидных стекол от T^* . Вставка показывает литературные ссылки и соответствующие стеклообразующие системы, описанные в этих ссылках. Прямая линия является результатом линейной аппроксимации множества точек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый подход устанавливает и обосновывает взаимосвязь между микротвердостью стекла, измеренной при комнатной температуре, и температурой размягчения. А также формулирует допущения, в рамках которых эта взаимосвязь корректна. Кроме того, модель предсказывает общий вид зависимости $H_v(T)$ во всем температурном интервале и позволяет рассчитывать микротвердость халькогенидного стекла в температурном интервале от комнатной температуры до T_g из температурной зависимости энтальпии. По-видимому, возможен и обратный расчет – оценка изменения энтальпии, исходя из микротвердости. Все перечисленное создает новую методологическую базу изучения стеклообразного состояния. Следует отметить, что связь между “техническим” параметром (микротвердостью), характеризующим прочностные свойства материала, и его фундаментальным термодинамическим свойством (теплоемкостью) установлена впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-03-00185

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharma R., Welch R.S., Kang M., Goncalves C., Blanco C., Buff A., Fauvel V., Loretz T., Rivero-Balleine C., Richardson K. Impact of Morphology and Microstructure on the Mechanical Properties of Ge-As-Pb-Se Glass Ceramics // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 2836.
2. Arun Kr. Bar, Tanusree Kar, Debasish Royan, Sanjib Bhattacharya. Vickers Micro hardness Measurement of GlassNanoco // Journal of Material Science and Mechanical Engineering. 2014. V. 1. № 1. P. 18–22.
3. Kugler S., Shimakawa K. Amorphous Semiconductors // Cambridge University Press, 2015. p. 147.
4. Freitas J., Shimakawa K., Kugler S. Some remarks on the glass-transition temperature in chalcogenide glasses: a correlation with the microhardness ruben // Chalcogenide Lett. 2013. V. 10. P. 39–43.
5. Sanditov D.S., Badmaev S.S. Delocalized-Atom Model and Properties of Sulfophosphate // Glasses. Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 90–95.
6. Balta Calleja F.J., Sanditov D.S., Privalko V.P. Review: the microhardness of non-crystalline materials // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 4507–4516.
7. Fakirov S. The Relationship Between the Microhardness and Glass Transition Temperature of Inorganic Glasses Compared with Polymeric Glasses // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2005. V. 54. P. 1185–1189.
8. Fakirov S., Balta' Calleja F.J., Krumova M. On the Relationship between Microhardness and Glass Transition Temperature of Some Amorphous Polymers // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 1413–1419.
9. 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. № 12. № 2951.
10. Tveryanovich Yu.S. On the Correlation of the Microhardness and Softening Temperature for Chalcogenide Glasses // Glass Phys. Chem. 2022. V. 48. P. 72–74.
11. Borisova Z. Glassy Semiconductors. Springer, Boston, MA. 1981. p. 505.
12. Kasap S.O., Yannacopoulos S. Mechanical and thermal properties of the glassy semiconductor chlorinated $\text{Se}_{0.997}\text{As}_{0.003}$ used as an X-ray imaging material // Can. J. Phys. 1989. V. 67. P. 686–693.
13. Bourhis E.Le., Gadaud P., Guin J.-P., Toutnerie N., Zhang X.H., Lucas J., Rouxel T. Temperature dependence of the mechanical behavior of a GeAsSe glass // Scr. Mater. 2001. V. 45. P. 317–323.
14. Gaur U., Shu H.-C., Mehta A., Wunderlich. B. Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules. I. Selenium // J. Phys. Chem. 1981. V. 10. P. 89–117.
15. Minaev V.S., Parfenov N.M., Timoshenkov S.P., Kalugin V., Batyunya L.P., Mukimov D.Zh. Polymer–polymorphoid Nature of the Glass Aging Process // Mater. Electr. Tech. 2014. V. 17. P. 17–23.
16. Guin J.-P., Rouxel T., Keryvin V., Sangleboeuf J.-Ch., Serre I., Lucas J. Indentation creep of Ge–Se chalcogenide glasses below T_g : elastic recovery and non-Newtonian flow // Journal of Non-Crystalline Solids. 2002. V. 298. P. 260–269.
17. Rao V., Mehta N., Kumar A., Dwivedi D.K. Effect of Sb incorporation on thermo-mechanical properties of amorphous Se-Te-Sn alloys // Mater. Res. 2018. V5. № 6. № 065206
18. Xinyu Huang, Qing Jiao, Changgui Lin, Erwei Zhu, Xueyun Liu, Shixun Dai, Tiefeng Xu. Formation, Microstructure, and Conductivity of a Novel $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{–Sb}_2\text{S}_3\text{–AgI}$ Chalcogenide System // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1699.

19. *Zhuobin Li, Changgui Lin, Guoshun Qu, Laurent Calvez, Shixun Dai, Xianghua Zhang, Tiefeng Xu, Qihua Nie.* Formation and properties of chalcogenide glasses based on $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-AgI}$ system // *Materials Letters*. 2014. V. 132 P. 203–205.
20. *Malesh V.I., Rubish V.V., Shpak I.I., Rubish V.M., Puha P.P.* Polarization Properties and a Local Structure of $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ Glasses // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2002. V. 5. № 4. P. 385–390.
21. *Giridhar A., Narasimham P.S.L., Mahadevan S.* Density and Microhardness of Ge-Sb-Se Glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1981. V. 43. P. 29–35.
22. *Jun Ho Lee, Hyun Kim, Ji In Lee, Se Young Ko, Ju Hyeon Choi, Yong Gyu Choi.* Infrared transmission and refractive index dispersion of mixed-chalcogen Ge–Sb–S–Se glasses for use in molded lens applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020. V. 546. № 120258.