ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 825-832

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 825-832

УДК 661.11.01

ISSN 1729-4428

Я.Я. Коцак, Т.Н. Мельниченко, Я.П. Куценко, П.П. Пуга*

Внутрішній тиск, мікротвердість та межа пластичності оксогенідних та оксогалогенідних стекол

Державне підприємство "Міжвідомча лабораторія екологічних проблем і радіаційної безпеки Карпатського регіону",
**Інститут електронної фізики НАН України,*
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017, Україна, E-mail : mvlep@mvlep.uz.ua

За даними про пружні сталі розраховано максимальний внутрішній тиск оксогенідних і оксогалогенідних стекол p_{im} та межу пластичності σ. Показано, що величина p_{im} не у всіх стекол збігається з мікротвердістю за Вікерсом H. Межа плинності (пластичності) σ набагато менша за мікротвердість та максимальний внутрішній тиск pim. Пружні сталі та параметри теорії флуктуаційного вільного об'єму досліджуваних стекол в значній мірі залежать від величини середнього координаційного числа Z_{cp}.

Ключові слова: оксогалогенідні стекла, мікротвердість, межа пластичності, внутрішній тиск, флуктуаційний вільний об'єм.

Стаття поступила до редакції 15.08.2003; прийнята до друку 30.08.2004.

I. Вступ

В попередніх роботах нами було опубліковано дані по дослідженню склування в системах Sb-O-Г(Г-Cl, Br, I) і As-Sb-O, вивченню фізико-хімічних і акустооптичних властивостей цих стекол. Методами коливної ІК- і КР-спектроскопії сумісно з рентгеноструктурним аналізом встановлена можлива модель структури і її залежність від складу і ступеня метастабільності [1]. Крім того, для досліджуваних стекол за даними про пружні сталі були обчислені параметри теорії флуктуаційного вільного об'єму [2,3], розглянута нелінійність сил взаємодії частинок в них, а також ангармонізм коливань гратки в рамках концепції вільного об'єму [4].

В даній роботі розглядається сумірність максимального внутрішнього тиску p_{im}, мікротвердості H та межі пластичності (плинності) σ оксогалогенідних і оксогенідних стекол. При розрахунку максимального внутрішнього тиску $p_{im} = p_i(r_m)$, який відповідає граничній деформації міжатомного зв'язку Δr_m, для досліджуваних стекол, застосовано підхід, апробований для кисневмісних стекол [5-7]. Результати обчислень p_{im} порівнюються з відповідними значеннями мікротвердості та межі пластичності (плинності) σ стекол систем Sb-O-Г(Г-Cl, Br, I) та As-Sb-O. Ці системи вибрані з огляду на те, що сполуки, які в них утворюються, характеризуються переважно ковалентним типом зв'язку. Тільки в оксогалогенідних стеклах, з вмістом галогена вищим за 6 ат.%, з'являються потрійні структурні одиниці, що відповідають сполукам $Sb_8O_{11}(C_2)^{VII}$, для яких характерні змішані іонно-ковалентні зв'язки. Середнє координаційне число Z_{cp} змінюється від 2,33 до $Z_{cp} = 2,37$ в оксогалогенідних стеклах і рівна ~2,4 – в оксогенідних. Будова стекол на основі стехіометричного Sb_2O_3 з незначним вмістом галогена подібна до будови скловидного сурм'яного ангідриду. Кожен атом сурми оточений сімома атомами кисню, що зумовлює перевищуючі нормальні валентності координації атомів в склі [1]. Тому цікаво відслідкувати залежність досліджуваних параметрів від хімічного складу (типу структурних одиниць) скла, та порівняти результати з даними для халькогенідів та інших неорганічних стекол.

II. Теоретичні відомості

Внутрішній тиск є пружною реакцією гратки на деформацію усестороннього розтягу або стиску [5,8]. За визначенням він дорівнює похідній по об'єму за незмінної температури $p = (\partial U/\partial V)T$, де величина U(V) складається із енергій зв'язків, які об'єднують атоми в тверде тіло.

За одновісного розтягу твердого тіла внутрішній тиск p_i, котрий намагається повернути тіло в недеформований стан, за абсолютним значенням рівний зовнішньому механічному напруженню

$$p_i = E\left(\frac{\Delta r}{r_o}\right), \qquad (1)$$

де E – миттєвий повздовжній модуль пружності, $(\Delta r/r_o)$ – відносне подовження міжатомного зв'язку, r_o

Таблиця 1

Мікротвердість H, температура склування T_g, середнє координаційне число Z_{cp}, пружні модулі (B, E, μ) та параметр Грюнайзена γ стекол в системах Sb-O-Cl (Br,I) та As-Sb-O

№ п/п	Склад Ат. %	$H \cdot 10^{-8}$, Па	T_g, К	Z_{cp}	μ	B	E	γ (A = 1)	γ (4)
						$\cdot 10^{-8}$, Па			
1	$Sb_{39}O_{58}Cl_3$	39,4	580	2,36	0,166	178,1	357,1	1,74	1,01
2	$Sb_{39}O_{56}Cl_5$	40,3	592	2,34	0,158	177,5	364,0	1,69	0,95
3	$Sb_{39}O_{55}Cl_6$	41,0	595	2,33	0,140	175,8	379,3	1,59	0,82
4	$Sb_{47}O_{43}Cl_{10}$	37,8	576	2,37	0,142	198,8	426,8	1,60	0,83
5	$Sb_{39}O_{58}Br_3$	27,3	601	2,36	0,185	174,8	329,1	1,89	1,20
6	$Sb_{39}O_{56}Br_5$	27,5	592	2,34	0,178	168,9	326,5	1,83	1,12
7	$Sb_{39}O_{55}Br_6$	29,2	616	2,33	0,187	169,9	319,3	1,90	1,20
8	$Sb_{47}O_{43}Br_{10}$	29,2	627	2,37	0,189	171,4	310,8	1,95	1,23
9	$Sb_{39}O_{58}I_3$	19,7	613	2,36	0,199	169,6	306,1	1,99	1,32
10	$Sb_{39}O_{56}I_5$	20,3	609	2,34	0,205	170,0	301,8	2,04	1,38
11	$Sb_{39}O_{55}I_6$	20,7	575	2,33	0,206	169,2	298,7	2,05	1,41
12	$As_{36}Sb_4O_{60}$	35,6	354	2,40	0,291	119,2	149,6	3,09	2,81
13	$As_{32}Sb_8O_{60}$	36,4	358	2,40	0,290	-	168,7	3,08	2,80
14	$As_{24}Sb_{16}O_{60}$	37,7	470	2,40	0,312	191,2	267,0	3,08	2,80
15	$As_{24}Sb_{18}O_{58}$	38,0	476	2,42	0,272	222,4	304,1	2,79	2,39
16	$As_8Sb_{32}O_{60}$	40,7	491	2,40	0,303	385,5	455,4	3,31	3,15

– середня рівноважна віддаль між атомами.

З теорії максимального внутрішнього тиску відомо, що відносна гранична деформація міжатомного зв'язку ($\Delta r_m/r_o$) може бути визначена через параметр Грюнайзена γ [5,8]. Якщо закон Гука (1) справедливий до граничної деформації $(\Delta r_m/r_o) = 1/(6\gamma)$, то максимальний внутрішній тиск твердого тіла

$$p_{im} \cong \frac{1}{6\gamma} E. \qquad (2)$$

Існує [6,7] безпосередній зв'язок параметра Грюнайзена γ з коефіцієнтом Пуассона μ і об'ємною часткою флуктуаційного вільного об'єму f_g ($f_g = (V_f / V)_{Tg}$, де V_f – флуктуаційний вільний об'єм за Френкелем-Єйрінгом, що складається з N_h об'ємів флуктуаційних мікропорожнин Vh), який заморожується при температурі склування Tg :

$$\gamma = \frac{2\ln(1/f_g)}{9} \cdot \frac{1+\mu}{1-2\mu}, \qquad (3)$$

де $A = 2 \ln(1|f_g)/9$. З врахуванням (3) співвідношення (2) запишеться в вигляді [6] :

$$p_{im} = A\text{-}1 \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)} E \qquad (4)$$

Величина A для стекол одного виду стала і близька до одиниці. Коли значення f_g невідоме, коефіцієнт A у розрахунках прирівнюють до одиниці ($A \cong 1$). В рамках цього наближення максимальний внутрішній тиск (4) є функцією тільки пружних сталих [6]:

$$p_{im} \cong \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)} E. \qquad (5)$$

У такому ж вигляді рівняння для розрахунку p_{im} отримано і авторами [5,9] шляхом використання потенціалу Мі (W = - Ar - m + B r - n):

$$p_{im} = \frac{1}{mn} E, \qquad (6)$$

та напівемпіричного співвідношення між показниками потенціалу і коефіцієнтом Пуассона μ [10].

В рамках концепції вільного об'єму величина максимального внутрішнього тиску p_{im} = Eh /Vh обчислюється з рівняння [5]:

$$p_{im} = \frac{f_g \cdot \ln(1/f_g)}{3(1-2\mu)} E. \qquad (7)$$

В роботах [2,11] показано, що для стекол з каркасом, сітка яких утворюється переважно ковалентними зв'язками, виправданий спосіб обчислення частки флуктуаційного вільного об'єму f_g за даними про коефіцієнт Пуассона μ. В цьому випадку вираз (7) співпадає з формулою (5) .

В [12] показано, що величина (1/mn) за змістом є критична деформація, за якої тверде тіло втрачає стійкість при зсуві. А максимальний внутрішній тиск p_{im} (6) за величиною збігається з межею плинності

Таблиця 2

Відносна гранична деформація розриву зв'язку між частинками ε, лінійна деформація скла ε_b та параметри теорії вільного об'єму для стекол в системах Sb-O-Cl (Br ,I) та As-Sb-O

Склад ат. %	ε	**A**	ε_b	$n_h \cdot 10^{-26}$, $м^{-3}$	f_g	E_h, $\frac{кДж}{моль}$	$V_h \cdot 10^6$, $\frac{м^3}{моль}$	f_g/γ_L
$Sb_{39}O_{58}Cl_3$	0,10	0,58	0,17	12,1	0,073	12,6	3,67	0,042
$Sb_{39}O_{56}Cl_5$	0,10	0,56	0,17	140,0	0,080	12,4	3,47	0,047
$Sb_{39}O_{55}Cl_6$	0,11	0,52	0,16	204,0	0,098	11,5	2,89	0,061
$Sb_{47}O_{43}Cl_{10}$	0,10	0,52	0,16	230,3	0,095	11,3	2,53	0,059
$Sb_{39}O_{58}Br_3$	0,09	0,64	0,17	72,0	0,058	14,2	4,90	0,031
$Sb_{39}O_{56}Br_5$	0,09	0,96	0,19	84,0	0,064	13,5	4,55	0,035
$Sb_{39}O_{55}Br_6$	0,09	0,67	0,18	62,0	0,058	14,6	5,22	0,031
$Sb_{47}O_{43}Br_{10}$	0,08	0,67	0,17	35,0	0,041	16,7	7,11	0,021
$Sb_{39}O_{58}I_3$	0,08	0,70	0,18	52,1	0,051	15,2	5,93	0,026
$Sb_{39}O_{56}I_5$	0,08	0,69	0,17	45,0	0,047	15,1	6,29	0,023
$Sb_{39}O_{55}I_6$	0,08	0,69	0,17	46,1	0,047	14,6	6,06	0,023
$As_{36}Sb_4O_{60}$	0,05	0,91	0,15	7,3	0,017	12,1	14,0	0,006
$As_{32}Sb_8O_{60}$	0,05	0,91	0,15	-	-	12,2	-	-
$As_{24}Sb_{16}O_{60}$	0,05	0,91	0,15	7,6	0,017	12,2	13,4	0,006
$As_{24}Sb_{18}O_{58}$	0,06	0,86	0,14	9,0	0,012	15,2	8,4	0,004
$As_8Sb_{32}O_{60}$	0,05	0,95	0,14	11,1	0,014	17,5	7,6	0,004

(пластичності) $\sigma \cong p_{im}$ [13].

Об'ємна пластична деформація за усестороннього розтягу або стиску в три рази більша за лінійну $\left(\frac{V_h}{v}\right) = 3\varepsilon_b$, тобто пластична деформація скловидних твердих тіл ε_b обернено пропорційно залежить від величини параметра Грюнайзена [14]:

$$\varepsilon_b = \frac{\ln(1/f_g)}{9\gamma} \qquad (8)$$

У процесі пластичної деформації органічних полімерів відбувається неперервна зміна їх структури, яка головним чином, виражається через зростання ступеня ангармонізму міжмолекулярних зв'язків і, як наслідок, послаблення міжмолекулярної взаємодії [6,7,13]. Це можна врахувати взявши до уваги зв'язок параметру Грюнайзена γ, який характеризує ангармонізм міжмолекулярних зв'язків, з коефіцієнтом Пуассона μ (4). Межа плинності σ відповідає величині максимального внутрішнього тиску деформованої структури полімера p_b ($\sigma = p_b$), яка значно менша за p_{im} недеформованої структури ($p_b = p_{im}\,[1 - 2\varepsilon_b\,\gamma] = p_{im}\,[1 -(-)\,(2/9)\ln\,(1/f_g)]$). Для неорганічних стекол за σ приймають їх мікротвердість за Вікерсом H. Зменшення p_{im} до рівня межі плинності $p_b = \sigma$ виражається співвідношенням [6,7,13]:

$$\sigma = p_{im}\,[1 - \frac{2}{9}\ln(1/f_g)\,]. \qquad (9)$$

Нижче наведено результати застосування рівнянь (4), (5), (7) та (9) для оксидних і оксогалогенідних стекол. Необхідні дані про H, T_g, E, μ та параметри теорії вільного об'єму (табл. 1, 2) взято з публікацій [1-4,12,15,16].

III. Обговорення результатів

Як видно з табл. 3 результати обчислень p_{im} за рівняннями (5) і (7) узгоджуються між собою для оксогенідних і оксогалогенідних стекол. Обчислені значення максимального внутрішнього тиску за даними про коефіцієнт Пуассона μ, модуль пружності E та частку флуктуаційного вільного об'єму f_g (формула (4)) дещо вищі для оксогалогенідних стекол і менші для оксогенідних стекол за p_{im}, що були оцінені за допомогою співвідношень (5) і (7).

Зниження внутрішнього тиску p_{im} до рівня межі пластичності $p_b = \sigma$ в оксогалогенідних стеклах не таке значне, як в аморфних полімерах (p_{im}/σ = 5-7 раз). Максимальний внутрішній тиск падає

Таблиця 3

Максимальний внутрішній тиск p_{im} та межа пластичності σ стекол в системах Sb-O-Cl (Br ,I) та As-Sb-O

Склад	p_{im}/T_g	H/T_g	p_{im} (7)	p_{im} (5)	p_{im} (4)	σ	p_{im}/H	p_{im}/σ
ат. %	10^7, Па/К		10^{-8}, Па					
$Sb_{39}O_{58}Cl_3$	0,59	0,68	34,2	34,2	58,9	14,4	0,87	2,4
$Sb_{39}O_{56}Cl_5$	0,61	0,68	35,8	35,8	63,9	15,8	0,89	2,3
$Sb_{39}O_{55}Cl_6$	0,67	0,69	39,9	39,9	77,1	19,2	0,97	2,1
$Sb_{47}O_{43}Cl_{10}$	0,77	0,65	44,5	44,5	85,7	21,4	1,18	2,1
$Sb_{39}O_{58}Br_3$	0,48	0,45	29,0	29,0	45,7	10,4	1,06	2,8
$Sb_{39}O_{56}Br_5$	0,50	0,46	29,7	29,7	48,6	1,2	1,08	2,8
$Sb_{39}O_{55}Br_6$	0,46	0,47	28,0	28,0	44,3	9,2	0,96	3,0
$Sb_{47}O_{43}Br_{10}$	0,38	0,47	23,5	23,5	42,1	7,8	0,80	3,0
$Sb_{39}O_{58}I_3$	0,42	0,33	25,6	25,6	38,6	7,7	1,3	3,2
$Sb_{39}O_{56}I_5$	0,40	0,33	24,6	24,6	36,4	7,6	1,21	3,2
$Sb_{39}O_{55}I_6$	0,42	0,36	24,3	24,3	35,,3	7,5	1,17	3,2
$As_{36}Sb_4O_{60}$	0,49	1,00	17,4	17,0	8,9	1,6	0,49	10,8
$As_{32}Sb_8O_{60}$	0,51	1,02	18,4	18,4	10,0	1,7	0,51	10,8
$As_{24}Sb_{16}O_{60}$	0,44	0,80	20,6	20,6	15,9	1,8	0,55	11,4
$As_{24}Sb_{18}O_{58}$	0,65	0,80	31,0	31,0	21,2	4,3	0,82	7,0
$As_8Sb_{32}O_{60}$	0,69	0,83	33,9	33,9	24,1	1,7	0,83	9,0

приблизно в 2-3 рази. Величина p_{im}/σ для оксогенідів більша, ніж для аморфних полімерів. Її значення коливається в межах 9-11 (табл. 3).

На рис. 1 наведено співвідношення максимального внутрішнього тиску p_{im} та мікротвердості H стекол досліджуваних систем. Значення величини p_{im}, які були обчислені з рівняння (5), для оксогалогенідних стекол в межах розкиду близькі до

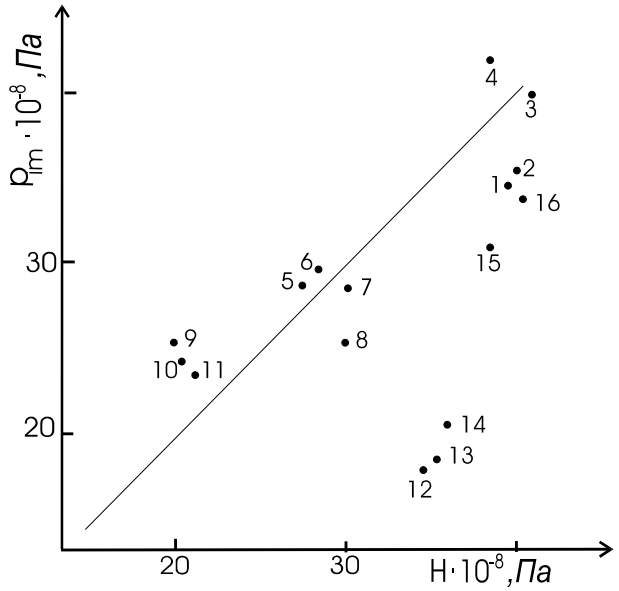

Рис. 1. Корелляція між максимальним внутрішнім тиском p_{im} і мікротвердістю H оксогенідних та оксогалогенідних стекол. Номери точок відповідають номерам стекол в таблиці 1. 1 – $Sb_{39}O_{58}Cl_3$; 2 – $Sb_{39}O_{56}Cl_5$; 3 – $Sb_{39}O_{55}Cl_6$; 4 – $Sb_{47}O_{43}Cl_{10}$; 5 – $Sb_{39}O_{58}Br_3$; 9 – $Sb_{39}O_{58}I_3$; 10 – $Sb_{39}O_{56}I_5$; 11 – $Sb_{39}O_{55}I_6$; 12 – $As_{36}Sb_4O_{60}$; 13 – $As_{32}Sb_8O_{60}$; 14 – $As_{24}Sb_{16}O_{60}$; 15 – $As_{24}Sb_{18}O_{58}$; 16 – $As_8Sb_{32}O_{60}$.

їх мікротвердості ($p_{im} \cong H$). Для оксогенідних стекол відношення p_{im}/H (табл. 3) далеко менше за одиницю. Лінія, яка проведена на рис. 1 відповідає прямій з нахилом $p_{im}/H = 1$.

Величина внутрішнього тиску визначається потенціальним полем, що створюється найближчим оточенням атомів (ближнім порядком), тому p_{im} чутливе до структурних змін і тісно пов'язане з властивостями твердих тіл, які зумовлюються міжатомною взаємодією наприклад, для досліджуваних стекол спостерігається лінійна кореляція між p_{im}, H і T_g (рис. 2 і 3).

Відношення H/T_g у оксогалогенідних системах Sb-O-C^{VII} (Cl, Br, I) змінюється від $0{,}38 \cdot 10^7$ Па/К до $0{,}77 \cdot 10^7$ Па/К, а в системі Sb-As-O – від $0{,}44 \cdot 10^7$ Па/К до $0{,}69 \cdot 10^7$ Па/К. Ці значення H/T_g, обчислені із експериментальних даних про H і T_g оксогалогенідних стекол, добре узгоджуються з результатами обчислень співвідношення $p_{im}/T_g = R\ln(1/f_g)/V_h$ і дещо гірше – для стекол оксогенідної системи (табл. 3). Отримані значення H/T_g потрапляють в інтервал значень між значеннями, які характерні для лінійних структур ($0{,}10\text{-}0{,}25 \cdot 10^7$ Па/К), і величинами H/T_g для стекол з просторово-розгалуженою структурою ($0{,}50\text{-}0{,}70 \cdot 10^7$ Па/К) [5].

Межа пластичності (плинності) σ, яка була обчислена із формули (9), не співпадає з мікротвердістю H досліджуваних стекол (табл. 1, 3). Розбіжність цих величин зростає із збільшенням жорсткості сітки скла. Якщо в оксохлоридних стеклах σ складає приблизно третину величини мікротвердості H, то для стекол систем Sb-O-Br(I) і Sb-As-O σ більша за половину H. Причиною такої розбіжності, можливо, є послаблення міжмолекулярних зв'язків у процесі пластичної деформації. Оцінка σ із формули (9) відноситься до недеформованої структури, а експериментальні дані – до деформованої структури.

Якщо в формулі (9) врахувати, що $p_{im} = E_h/V_h = RT_g \ln(1/f_g)/V_h$, то стане явною кореляція між межею плинності (пластичності) σ і температурою склування T_g [13]:

$$\sigma = \frac{CR}{V_h} T_g, \qquad (10)$$

де C – коефіцієнт, який залежить тільки від частки флуктуаційного вільного об'єму f_g, відповідно, є практично сталою величиною для стекол з подібною структурою. Як видно з рис. 3, приведена залежність між межею плинності σ і температурою склування T_g досліджуваних стекол є лінійною в межах однієї системи.

Цікаво зазначити, що цей фактор не відіграє важливої ролі в неорганічних кисневмісних стеклах, де пластична деформація пов'язана головним чином з природою іонних зв'язків [13]. На відміну від оксидних багатокомпонентних стекол в оксогалогенідах сурми з малим вмістом галогена (до 5%) вклад центральних сил зовсім незначний [17]. За більшого вмісту галогена ($6 \div 13\%$) в стеклах реалізуються хімічні зв'язки, які характерні для потрійних оксогалогенідів, тобто відбувається перехід від переважно ковалентної структури скловидного Sb_2O_3 до змішаних іонно-ковалентих зв'язків, що є характерними для сполук оксогалогенідів сурми ($Sb_8O_{11}C_2^{VII}$). Це видно на всіх залежностях (див. рис. 1-3). Точки під номерами 4 (система Sb-O-Cl) і 8 (система Sb-O-Br) не лягають на відповідні лінії залежностей H, p_{im}, σ від температури склування T_g.

Пластична деформація ε_b досліджуваних стекол дещо вища (табл. 2) за ε_b скловидних полімерів ($\varepsilon_b \cong 0{,}1$ [7]). Крім того, граничне подовження міжатомних зв'язків ε у оксогалогенідних стеклах змінюється в залежності від складу від 0,08 до 0,11 і рівне 0,05 в стеклах системи Sb-As-O. Граничне подовження міжатомних зв'язків ε оксогалогенідних та оксогенідних стекол близьке до граничного подовження міжатомних зв'язків в аморфних полімерах ($\varepsilon \cong 0{,}1$ [5]) та низькокоординованих халькогенідах [11], в той час, як значення ε у стеклах системи Cd-As ($\varepsilon = 0{,}22$) [16] близькі до ε для металів, іонних кристалів та лужно-силікатних стекол ($\varepsilon \cong 0{,}2$ [5]). Виходячи з наявних та літературних [18] даних це можна пояснити тим, що параметр γ в цих матеріалах однаковий і відображає в одному випадку ангармонізм коливання іонної підгратки (в лужно-силікатних стеклах $\gamma \cong 2$) [5,18], а в іншому (в аморфних полімерах $\gamma \cong 4$) – з ангармонізмом міжмолекулярних зв'язків. Отже, критичні деформації $\varepsilon_b(\gamma)$ залежать від хімічної природи міжатомних і міжмолекулярних зв'язків. Для одного класу (структурного типу) стекол вона є величиною сталою, що і спостерігається в нашому випадку $\varepsilon_b = f(\varepsilon)$: в халькогенідних, оксогенідних і оксогалогенідних, з малим вмістом галогена, стеклах, сітка яких утворюється переважно за рахунок ковалентних зв'язків, близьке до $\varepsilon_b \cong 0{,}1 \cdot$ ($\varepsilon_b \cong 0{,}14 \div 0{,}18$), а в перенапружених стеклах системи Cd-As [16] ε_b рівне 0,7.

Сполуки, які утворюються в халькогенідних, оксогенідних, оксогалогенідних системах та системі Cd-As, характеризуються переважно ковалентним типом зв'язку [1,16,19]. Середнє координаційне число Z_{cp}, у стеклах системи Cd-As ($Z_{cp} = 4$) значно перевищує середнє координаційне число двокомпонентних халькогенідів ($Z_{cp} = 2{,}1 \div 2{,}4$) і досліджуваних нами оксогенідних ($Z_{cp} = 2{,}4$) та оксогалогенідних ($Z_{cp} = 2{,}3 \div 2{,}4$), але близьке до середнього координаційного числа потрійних сплавів систем Ge-As(Sb)-S ($2{,}1 \le Z_{cp} \le 4$).

Перехід від скловидного Sb_2O_3 до стекол потрійних складів порушує неперервність скловидної сітки. Це проявляється в концентраційній залежності всіх пружних модулів. Монотонний характер концентраційних залежностей пружних властивостей стекол свідчить про відсутність різких якісних структурних перетворень і вказує на поступову зміну структури стекол. Незначне зменшення модуля пружності при переході від стекол, що містять хлор,

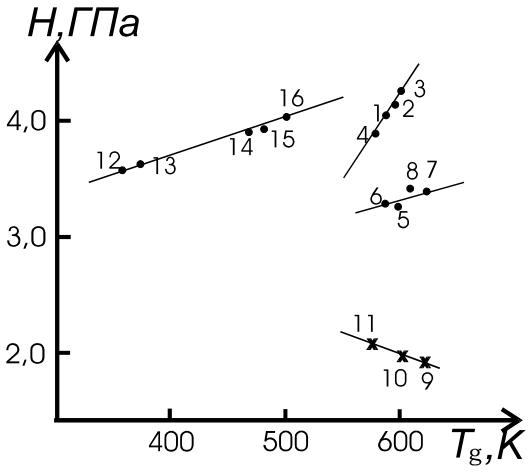

Рис. 2. Кореляція між мікротвердістю H і температурою склування T_g оксогенідних і оксогалогенідних стекол. Номери точок відповідають номерам стекол в таблиці 1.

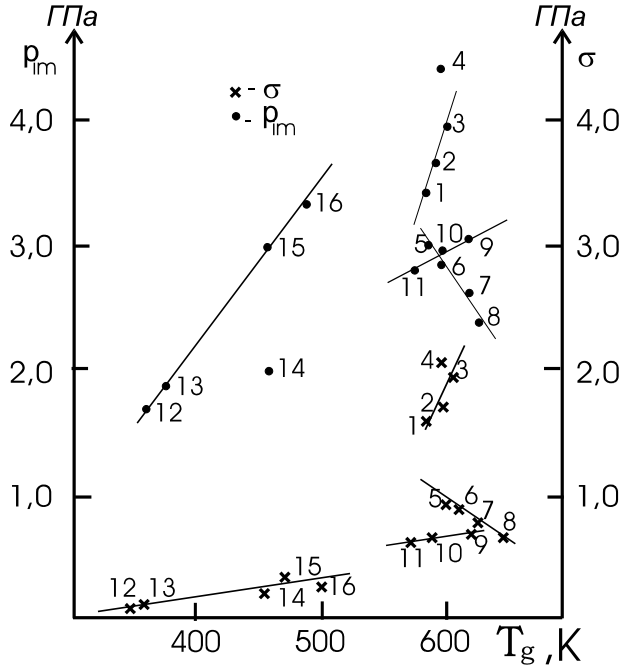

Рис. 3. Корелляція між максимальним внутрішнім тиском p_{im}, межею пластичності σ і температурою склування T_g. Номери точок відповідають номерам стекол в таблиці 1.

до бром- і йодовмісних свідчить про більшу розпушуючу дію іонів йоду і брому в порівнянні з хлором (радіуси іонів хлору, брому і йоду рівні відповідно 1,81, 1,96, 2,2 Å [20]).

Дослідження залежності модуля Юнга E та коефіцієнта Пуассона μ від складу стекол Sb-O-C^{VII} (Cl, Br, I) показали, що, подібно до кварцового скла (μ = 0,17), низький коефіцієнт μ відповідає стеклам з найбільшою зв'язністю скловидного каркаса оксихлоридів сурми [1,15], а найбільший коефіцієнт Пуассона μ – стеклам оксойодидів сурми, в яких структура розпушена дією іонів йоду. Зміна сурми на миш'як в системі Sb-As-O призводить до зменшення пружних модулів E, B і μ (табл. 1). Зменшення значень пружних параметрів, очевидно, пов'язано з заміною атомів сурми з більшою атомною масою на легші атоми миш'яку. При цьому змінюються тип і міцність хімічних зв'язків, степінь зв'язності структури стекол, а також густина упакування та координаційне число атомів, що його складають [1].

Розглянемо взаємозв'язок між часткою флуктуаційного вільного об'єму f_g і гратковим параметром Грюнайзена γ_L.

На рис. 2 наведена залежність f_g від γ_L для халькогенідних, оксогенідних, оксогалогенідних стекол та стекол системи Cd-As, сітка яких утворюється в основному ковалентними зв'язками, а також багатокомпонентних силікатних стекол і полімерів. Як видно, залежність f_g від γ_L лінійна для полімерів (a) і ще для двох груп кисневмісних стекол (силікатні стекла з сітчастою структурою (c) і лужно-боратні і деякі багатокомпонентні технічні стекла (b)) [5]. Поблизу прямої залежності f_g від γ_L силікатних стекол лягають точки, які відповідають стеклам з системи Cd-As (точки 16-18). Досліджувані нами оксо- і оксогалогеніди, потрійні халькогенідні стекла разом з низькокоординованими халькогенідами [21], також характеризуються лінійною залежністю частки флуктуаційного вільного об'єму f_g від параметра Грюнайзена γ_L в межах однієї системи. При цьому кут нахилу залежності $f_g(\gamma_L)$ збільшується з ростом просторової розгалуженості зв'язків (координації). В той час коли у лінійних низькокоординованих халькогенідів величина f_g коливається в інтервалі 0,004-0,025, а величина f_g/γ_L змінюється від 0,001 до 0,011, для висококординованих стекол потрійної халькогенідної системи і оксогалогенідів, в яких f_g коливається в межах 0,030-0,070, відношення f_g/γ_L в кілька разів більше. Значення цього відношення для стекол оксогалогенідів в межах однієї системи змінюється мало, але при переході від оксохлоридів (f_g/γ_L = 0,06-0,04) до оксойодидів (f_g/γ_L = 0,02-0,03) зменшується приблизно в два рази (табл. 2). З всього вище викладеного випливає, що поряд з ангармонізмом величина f_g залежить і від інших факторів, в нашому випадку від середнього координаційного числа Z_{cp}, яке є важливою кількісною характеристикою ступеня зв'язності структурно-хімічного каркасу невпорядкованих матеріалів [20]. Структура середнього порядку (кілька міжатомних віддалей) халькогенідних стекол подвійних і потрійних систем змінюється від ланцюжкової до шаруватої і далі до просторовозв'язаної, тобто відбувається перехід від низькорозмірного до тримірного каркасу. Такий перехід (топологічний) в халькогенідних стеклах спостерігається при Z_c = 2,4-2,5 [17] і супроводжується різкою зміною фізичних

властивостей, в тому числі і параметрів теорії флуктуаційного вільного об'єму [21].

Якщо для стекол Cd-As f_g і γ змінюються симбатно із зміною складу, то для оксогалогенідних і халькогенідних стекол спостерігається інша картина. Величина f_g зростає із збільшенням жорсткості, а γ спадає (табл. 1, 2). Це, очевидно, можна пояснити своєрідністю будови каркасу сітки скла: в халькогенідних і оксогалогенідних стеклах сітка скла утворюється переважно ковалентними зв'язками [22] і не спотворюється модифікуючим додатком катіонів, як це має місце в силікатних стеклах [5] і стеклах системи Cd-As [16].

Відхилення частки флуктуаційного об'єму f_g ($f_g = V_h\ n_h$), який заморожується при T_g, від сталого значення може бути зумовлене зміною або величини об'єму мікропорожнини V_h, або концентрації "дірок" n_h [13]. Аналіз отриманих результатів показує, що ріст f_g супроводжується зменшенням коефіцієнта Пуассона μ, граткового параметра Грюнайзена γ, об'єму мікропорожнини V_h і збільшенням n_h (табл. 1, 2). Зміна самих параметрів в окремих оксогалогенідних і оксогенідних системах незначна. Слід зазначити, що заміна миш'яку на германій у стеклах халькогенідної системи призводить до зміни V_h і n_h у кілька разів, тоді як у стеклах системи Cd-As V_h і n_h практично не залежить від складу [21]. Ці результати узгоджуються з результатами дослідження системи Ge-As-S в роботі [17], де показано, що в стеклах цієї системи структура некристалічних матеріалів із значенням середньої координації $Z_{cp} \leq Z_c$ характеризуються наявністю значної кількості областей із зниженою жорсткістю (великою густиною структурних дефектів), а при $Z_{cp} \geq Z_c$ матеріали побудовані в основному із "жорстких областей", та з одним із висновків моделі "м'яких" конфігурацій [23] про незначну роль м'яких конфігурацій у некристалічних матеріалах з $Z_{cp} = 4$.

Саме у цих, так званих м'яких конфігураціях, відбуваються локальні деформації квазігратки, що, згідно з [7], зв'язані з утворенням флуктуаційних мікропорожнин і саме в таких "м'яких" мікрообластях ангармонізм коливань має бути виражений сильніше, ніж в нормальній сітці або ланцюжку сильних зв'язків. Що і спостерігається у стеклах досліджуваних систем: значення параметра Грюнайзена γ менші ніж у стеклах з малим Z_{cp} (системи As-S (Se) [11]) і більші, ніж у стеклах системи Cd-As, де $Z_{cp} = 4$ [16] (табл. 1).

IV. Висновки

Отже, максимальний внутрішній тиск p_{im} стекол в системах Sb-O-Cl (Br, I) та As-Sb- O тільки у першому наближенні збігається з їх мікротвердістю H. Межа пластичності σ досліджуваних стекол менша за мікротвердість H і за максимальний внутрішній тиск p_{im}. Величина відношення p_{im}/σ для оксогалогенідних стекол коливається в межах 2-3, а для оксогенідів p_{im} більше за межу пластичності σ приблизно в одинадцять раз.

Так як максимальний внутрішній тиск p_{im} досліджуваних стекол в першому наближенні співпадає з їхньою мікротвердістю H, то є можливість на основі даних про пружні сталі цілком задовільно оцінювати мікротвердість H стекол, сітка яких утворюється переважно ковалентними зв'язками.

Прослідковується певний зв'язок пружних сталих та параметрів теорії флуктуаційного вільного об'єму з величиною середнього координаційного числа Z_{cp} та характером хімічного зв'язку в склі. Отримані результати узгоджуються з даними досліджень для інших стекол.

[1] Я.П. Куценко. *Метастабильные фазовые равновесия и стеклообразование в оксигалогенидных системах.* Киев. УМК ВО, 67 с. (1992).

[2] Т.Н. Мельниченко, Я.П. Куценко, В.И. Феделеш, И.М. Юркин, Т.Д. Мельниченко. Связь температуры стеклования и коэффициента теплового расширения с коэффициентом Пуассона некоторых стекол в сисемах A^V-B^{VI}-C^{VII} // *Физ. и хим. стекла,* **27**(4), сс. 449-458 (2001).

[3] Т.Н. Мельниченко, Т.Д. Мельниченко, Я.Я. Коцак, Я.П. Куценко, П.П. Пуга. Параметри теорії вільного об'єму стекол з тригональною локальною координацією // *Науковий вісник Ужгородського університету. С. Фізика,* В. 10 (2001).

[4] Т.Н. Мельниченко, И.М. Юркин, В.И. Феделеш, Я.Я. Коцак, Я.П. Куценко, П.П. Пуга. Ангармонизм колебаний квазирешетки в стеклах систем As(Sb)-O-I (Br, Cl) в рамках модели флуктуационных "дырок" // *Физ. и хим. стекла*, **28**(6), сс. 526-536 (2002).

[5] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенев. *Физические свойства неупорядоченных структур*. Наука, Новосибирск (1982).

[6] Д.С. Сандитов, Г.В. Козлов. Ангармонизм межатомных и межмолекулярных связей и физико-механические свойства полимерных стекол // *Физ. и хим. стекла,* **21**(6), сс. 549-578 (1995).

[7] Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев. О внутреннем давлении и микротвердости неорганических стекол // *Физ. и хим. стекла,* **24**(6), сс. 741-751 (1998).

[8] А.И. Бурнштейн. *Молекулярная физика.* Наука, Новосибирск (1986).
[9] Д.С. Сандитов. О микротвердости и температуре стеклования неорганических стекол // *Физ. и хим. стекла*, **3**(1), сс. 14-9 (1977).
[10] С.В. Немилов. Взаимосвязь между скоростью распространения звука, массой и энергией химического взаимодействия // ДАН СССР, **181**(6), сс. 1427-1429 (1968).
[11] Т.Н. Мельниченко, И.М. Юркин, В.И. Феделеш, Т.Д. Мельниченко. Ангармонизм колебаний и параметр Грюнайзена халькогенидных стекол Ge-As-S в рамках концепции свободного объема // *Физ. и хим. стекла,* **26**(5), сс. 569-577 (2000).
[12] В.Б. Лазарев, А.С. Баланкин, А.Д. Изотов, А.А. Кожушко. *Структурная устойчивость и динамическая прочность неорганическких материалов.* Наука. Москва (1975).
[13] Д.С. Сандитов, Б.Ш. Сангадиев. Новый подход к интерпретации флуктуационого свободного объема аморфных полимеров и стекол // *Высокомолекулярные соединения,* Серия А. **22**(6), сс. 68-93 (1996).
[14] Д.С. Сандитов. Ангармонизм колебаний квазирешетки и модель флуктуационных дырок // *Физ. и хим. стекла,* **17**(4), сс. 535-543 (1991).
[15] Т.Н. Мельниченко. Жесткость сетки связей в сложных стеклообразных полупроводниках систем A^{V}-B^{VI}-C^{VII} // *Неорган. Материалы,* **34**(2), сс. 230-233 (1998).
[16] О.В. Петрушова, Т.Н. Мельниченко. Акустооптические и упругие свойства стекол в системе кадмий-мышьяк // *Неорган. Материалы,* **33**(3), сс. 280-279 (1997).
[17] И.М. Юркин. *Упругие и фотоупругие свойства некристаллических материалов в системах* $Ge_xAs(Sb)_yS_{1-x-y}$ Автореф. канд. дис. Ужгород, 16 с. (1990).
[18] Д.С. Сандитов, Г.В. Козлов, Б.Д. Сандитов. Дырочно-кластерная модель пластической деформации стеклообразных твердых тел // *Физ. и хим. стекла,* 22(6), сс. 683-693 (1996).
[19] Д.И. Циуляну, Н.А. Гуменюк. Структуро-химические особенности и оптические свойства стекол, обогащенных серой, в системе As-S-Ge // *Неорган. Материалы,* 29(5), сс. 689-692 (1993).
[20] Г.Б. Бокий. *Кристаллохимия.* М.: Наука. 400 с. (1971).
[21] Т.Д. Мельниченко, В.М. Різак, Т.Н. Мельниченко. Залежність величини параметрів теорії вільного об'єму від перенапруженості хімічних зв'язків у скловидних халькогенідах // *Науковий вісник Ужгородського університету*, Серія Фізика. В. 10, сс. 102-106 (2001).
[22] С.В. Немилов. Исследование вязкости стекол системы селен-мышьяк // *Журн. прикл. химии*, **36**(4), сс. 977-981 (1963).
[23] М.И. Клингер. Аномальные динамические низкотемпературные и электронные свойства стекол // *Физ. и хим. стекла,* **15**(3), сс. 372-396 (1989).

Ya.Ya. Kotsak, T.M. Melnichenko, Ya.P. Kutsenko, P.P. Puha*

Internal Pressure, Microhardness and Fluidity Limit in the Chalcogenide Glasses

State enterprise "Inter-departmental laboratory of ecological problems and radiation security of Carpathian region",
**Institute of Elektron Physics National Academy of sciences of Ukraine,*
21, Universitetska Str., Uzhgorod, 88000, Ukraine
E-maile: mvlep@mvlep.uz.ua

Through the data of elastic constants maximal internal pressure p_{im} is calculated for chalcogenide glasses and fluidity limit σ. It was shown, that value of p_{im} not corelates with microhardness H after Vikkers in all of glasses. Fluidity (plastic) limit σ is more little than microhardness and maximal internal pressure p_{im}.

Elastic constants and fluctuation free volume parameters in observed glasses largely depend on mean coordination number Z_{cp}.