

УДК 661.11.01

Т.М. Мельниченко, В.І. Феделеш, І.М. Юркін, Т.Д. Мельниченко, В.М. Різак
**Внутрішній тиск, мікротвердість та межа плинності
халькогенідних стеклок**

*Ужгородський національний університет, вул. Волошина 54, Ужгород, 88000,
E – mail : ipk@univ.Uzhgorod.ua*

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

Ключові слова: халькогенідні стекла, критична деформація, межа пластичності, внутрішній тиск, вільний об'єм.

Стаття поступила до редакції 19.05.2001; прийнята до друку 21.06.2001

I. Вступ

Внутрішній тиск характеризує міжатомну взаємодію і є пружною реакцією ґратки на деформацію всестороннього розтягу або стиску [1,2]. 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

$$p_i = E \left(\frac{\Delta r}{r_0} \right), \quad (1)$$

де E – миттєвий повздовжній модуль пружності, $(\Delta r / r_0)$ – відносне подовження міжатомного зв'язку, r_0 – середня рівноважна віддаль між атомами. В роботі для розрахунку максимального внутрішнього тиску $p_{im} = p_i(r_m)$, який відповідає граничній деформації

міжатомного зв'язку Δr_m , в халькогенідних стеклах, застосовано підхід, апробований для кисневмісних стеклок [2-4]. Результати обчислень p_{im} порівнюються з відповідними значеннями мікротвердості та межі пластичності (плинності) стеклок систем Ge-As-S, As-Se, Cd-As. Ці системи вибрані з огляду на те, що сполуки, які в них утворюються, характеризуються переважно ковалентним типом зв'язку, а середнє координаційне число Z_{cp} змінюється від 2.4 в подвійних халькогенідних стеклах до $Z_{cp}=4$ в стеклах системи Cd-As. Тому цікаво відслідкувати залежність досліджуваних параметрів від хімічного складу (типу структурних одиниць) скла.

II. Теоретичні відомості

З теорії максимального внутрішнього тиску відомо, що відносна гранична деформація міжатомного зв'язку $(\Delta r_m / r_0)$

Таблиця 1

Мікротвердість H , температура склування T_g , середнє координаційне число Z_{cp} , пружні модулі та параметр Грюнайзена γ стекл в системах Ge-As-S та Cd-As.

№ п/п	С к л а д Ат. %	T_g , К	Z_{cp}	$H \cdot 10^{-8}$, Па	μ	$E \cdot 10^{-8}$, Па	γ
1	As ₁₀ S ₉₀	302	2.10	0.8	0.376	55.0	6.80
2	As ₂₀ S ₈₀	362	2.20	5.0	0.305	52.0	3.21
3	As ₂₈ S ₇₂	408	2.30	9.5	0.289	110.0	2.77
4	As ₄₀ S ₆₀	459	2.40	11.0	0.290	162.1	2.80
5	As ₀₅ Se ₉₅	316	2.05	6.1	0.326	103.4	3.91
6	As ₁₀ Se ₉₀	353	2.10	6.4	0.331	109.5	4.09
7	As ₂₀ Se ₈₀	378	2.20	8.5	0.308	130.0	3.29
8	As ₃₀ Se ₇₀	406	2.30	9.8	0.290	149.8	2.80
9	As ₄₀ Se ₆₀	456	2.40	14.7	0.260	171.2	2.16
10	As ₅₀ Se ₅₀	442	2.50	9.5	0.300	129.3	3.06
11	Ge ₀₇ As ₃₂ S ₆₁	533	2.46	18.64	0.280	170.2	2.56
12	Ge ₁₃ As ₂₄ S ₆₃	533	2.50	20.11	0.250	181.5	1.99
13	Ge ₂₀ As ₁₆ S ₆₄	593	2.56	21.09	0.232	192.9	1.72
14	Ge ₂₆ As ₀₈ S ₆₆	633	2.60	22.56	0.177	208.9	1.11
15	Ge _{33.3} S _{66.6}	758	2.66	26.49	0.149	200.4	0.88
16	Cd ₄₀ As ₆₀	563	3.80	31.00	-0.113	681.1	0.72
17	Cd _{33.3} As _{66.7}	568	4.00	32.30	-0.104	650.0	0.74
18	Cd ₃₀ As ₇₀	570	4.09	30.00	-0.101	637.5	0.75

може бути записана через параметр Грюнайзена γ [1,2]:

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma}. \quad (2)$$

Припускаючи, що закон Гука (1) справедливий до граничної деформації (2), для оцінки максимального внутрішнього тиску твердого тіла в [1-4] отримали співвідношення:

$$p_{im} \cong \frac{1}{6\gamma} E. \quad (3)$$

В рамках теорії флуктуаційного вільного

об'єму [3,4] встановлено безпосередній зв'язок параметра Грюнайзена γ скловидних систем з коефіцієнтом Пуассона μ і об'ємною часткою флуктуаційного вільного об'єму $f_g = (V_f/V)_{T_g}$, який заморожується при температурі склування T_g :

$$\gamma = \frac{2 \ln(1/f_g)}{9} \cdot \frac{1+\mu}{1-2\mu}. \quad (4)$$

Підставивши (4) у співвідношення (3) авторами [3] отримано рівняння для максимального внутрішнього тиску скловидних твердих тіл:

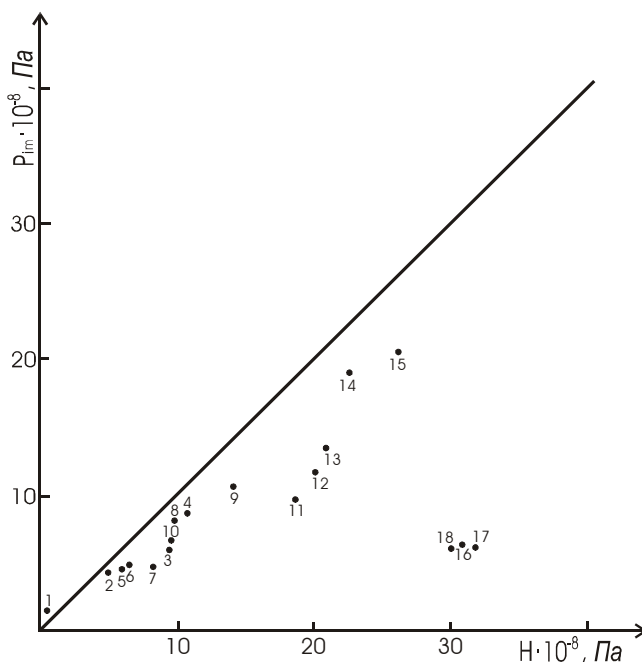


Рис. 1. Кореляція між максимальним внутрішнім тиском p_{im} і мікротвердістю H халькогенідних стекол. Номери точок відповідають номерам стекол в таблиці 1.

- 1 – $As_{10} S_{90}$; 2 – $As_{20} S_{80}$; 3 – $As_{28} S_{72}$; 4 – $As_{40} S_{60}$; 5 – $As_{05} Se_{95}$; 6 – $As_{10} Se_{90}$;
 7 – $As_{20} Se_{80}$; 8 – $As_{30} Se_{70}$; 9 – $As_{40} Se_{60}$; 10 – $As_{50} Se_{50}$; 11 – $Ge_{07} As_{32} S_{61}$;
 12 – $Ge_{13} As_{24} S_{63}$; 13 – $Ge_{20} As_{16} S_{64}$; 14 – $Ge_{26} As_{08} S_{66}$; 15 – $Ge_{33.3} S_{66.6}$;
 16 – $Cd_{40} As_{60}$; 17 – $Cd_{33.3} As_{66.7}$; 18 – $Cd_{30} As_{70}$.

$$p_{im} = A \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)} E, \quad (5)$$

де величина $A = 9/[2\ln(1/f_g)]$ для стекол одного виду стала і близька до одиниці. Оскільки для більшості стекол значення f_g невідоме, коефіцієнт A у розрахунках прирівнюють до одиниці ($A \cong 1$). В рамках такого наближення максимальний внутрішній тиск (5) є функцією тільки пружних сталей [3]:

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

У такому ж вигляді рівняння для розрахунку p_{im} отримано і авторами [2,5] шляхом використання потенціалу Мі ($W = -A r^{-m} + B r^{-n}$):

$$p_{im} = \frac{1}{mn} E, \quad (7)$$

та напівемпіричного співвідношення між показниками потенціалу і коефіцієнтом Пуассона μ [6].

В [7] показано, що величина $(1/mn)$ у співвідношенні (7) за змістом є критична деформація, за якої тверде тіло втрачає стійкість при зсуві. А максимальний

внутрішній тиск p_{im} (7) за величиною збігається з межею плинності (пластичності) $\sigma_{п} \cong p_{im}$ [8].

Об'ємна пластична деформація за всестороннього 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 [9]:

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

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 [3,4,8]. Це можна врахувати взявши до уваги зв'язок параметра Грюнайзена γ , який характеризує ангармонізм міжмолекулярних зв'язків, з коефіцієнтом Пуассона μ (4). Межа плинності $\sigma_{п}$ відповідає величині максимального внутрішнього тиску

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 Ge-As-S та Cd-As.

С к л а д Ат. %	ϵ	A	ϵ_b	$n_h \cdot 10^{-26}$, М ⁻³	f_g	E_h , кДж моль	$V_h \cdot 10^6$, М ³ моль
As ₁₀ S ₉₀	0.03	0.82	0.11	0.3	0.004	13.8	82.6
As ₂₀ S ₈₀	0.05	1.04	0.14	3.0	0.014	13.0	28.2
As ₂₈ S ₇₂	0.06	1.10	0.15	4.4	0.017	13.8	23.1
As ₄₀ S ₆₀	0.05	1.10	0.15	5.7	0.017	15.4	17.6
As ₀₅ Se ₉₅	0.04	0.97	0.13	2.2	0.010	12.1	26.8
As ₁₀ Se ₉₀	0.04	0.96	0.13	1.2	0.009	13.8	29.5
As ₂₀ Se ₈₀	0.05	1.04	0.14	3.5	0.013	13.6	21.5
As ₃₀ Se ₇₀	0.05	1.10	0.15	6.0	0.017	13.8	17.0
As ₄₀ Se ₆₀	0.06	1.22	0.15	11.5	0.025	14.0	12.9
As ₅₀ Se ₅₀	0.05	1.06	0.14	4.0	0.015	15.6	23.4
Ge ₀₇ As ₃₂ S ₆₁	0.06	1.25	0.15	6.1	0.019	17.5	18.0
Ge ₁₃ As ₂₄ S ₆₃	0.07	1.25	0.16	12.0	0.028	16.5	13.6
Ge ₂₀ As ₁₆ S ₆₄	0.07	1.33	0.16	18.0	0.035	16.6	11.9
Ge ₂₆ As ₀₈ S ₆₆	0.09	1.61	0.17	24.3	0.065	14.4	7.5
Ge _{33.3} S _{66.6}	0.10	1.84	0.16	66.0	0.088	15.3	7.5
Cd ₄₀ As ₆₀	0.23	0.91	0.76	1.2	0.007	22.9	34.3
Cd _{33.3} As _{66.7}	0.23	0.92	0.73	1.4	0.008	23.1	34.7
Cd ₃₀ As ₇₀	0.22	0.92	0.70	1.4	0.008	23.1	34.9

деформованої структури полімера p_b ($\sigma_n = p_b$), яка значно менша за p_{im} недеформованої структури ($p_b = p_{im} [1 - 2\epsilon_b \gamma] = p_{im} [1 - (2/9)\ln(1/f_g)]$). Для неорганічних стекол за σ_n приймають їх мікротвердість за Вікерсом Н. Зменшення p_{im} до рівня межі плинності $p_b = \sigma_n$ виражається співвідношенням [3,4,8]:

$$\sigma_n = p_{im} \left[1 - \frac{2}{9} \ln(1/f_g) \right]. \quad (9)$$

В рамках концепції вільного об'єму величина максимального внутрішнього тиску $p_{im} = E_h/V_h$ обчислюється з рівняння [2]:

$$p_{im} = \frac{f_g \cdot \ln(1/f_g)}{3 \cdot (1 - 2\mu)} E. \quad (10)$$

Нижче наведено результати застосування рівнянь (5), (6), (9) та (10) для халькогенідних стекол та близьких за властивостями до потрійних халькогенідів стекла системи Cd-As. Необхідні дані про N , T_g , E , μ та параметри теорії вільного об'єму (табл. 1,2) взято з публікацій [10,11].

III. Обговорення результатів

Як видно з табл. 3 результати обчислень p_{im} за рівняннями (6) і (10) узгоджуються

між собою для халькогенідних стекол. В стеклах системи Cd-As значення p_{im} , які обчислювалися із формули (10), на багато менші за значення p_{im} , які обчислювалися із формули (6). Обчислені значення максимального внутрішнього тиску за даними про коефіцієнт Пуассона μ , модуль пружності E та частку флуктуаційного вільного об'єму f_g (формула (5)) дещо вищі для халькогенідних стекол і менші для стекол в системі Cd-As.

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 (6), для багатьох стекол в межах розкиду близькі до їх мікротвердості ($p_{im} \cong H$). Лінія, яка проведена на рис. 1 відповідає прямій з нахилом $p_{im}/H = 1$. В стеклах системи Cd-As внутрішній тиск p_{im} значно вищий за їх мікротвердість H (табл. 1, 2). З ростом вмісту миш'яку в стеклах As-S(Se) коефіцієнт Пуассона μ плавно зменшується (табл. 1) до мінімальних значень при вмісті миш'яку 40 ат.% ($\mu_{As_2S_3} = 0.290$ і $\mu_{As_2Se_3} = 0.260$) і знову зростає за подальшого збільшення вмісту миш'яку в склі. Модуль пружності E проходить через максимум у

склі зі складом 40 ат.% As 60 ат.% Se(S). У зв'язку з цим і внутрішній тиск цих стекол також проходить через максимум. Таким чином веде себе і їх мікротвердість [12]. Величина внутрішнього тиску досить близька до мікротвердості в стеклах подвійних халькогенідних систем ($p_{im}/H = 0.63 \div 0.92$). У стеклах потрійних систем Ge-As-S не спостерігається такої закономірності. В цій системі за малого вмісту миш'яку внутрішній тиск великий і за величиною близький до мікротвердості. З ростом вмісту миш'яку величина p_{im} зменшується і зменшується швидше, ніж мікротвердість H , про що свідчить зменшення тангенса кута нахилу залежності $p_{im} - H$ від $p_{im}/H = 0.85$, у склі з максимальним вмістом миш'яку, до $p_{im}/H = 0.53$, у склі з мінімальним вмістом миш'яку.

Межа пластичності (плинності) σ_p , 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 халькогенідних стеклах межа пластичності складає половину величини мікротвердості, то для стекол системи Cd-As за абсолютною величиною вона в кілька разів менша за H . Причиною такої розбіжності, можливо, є

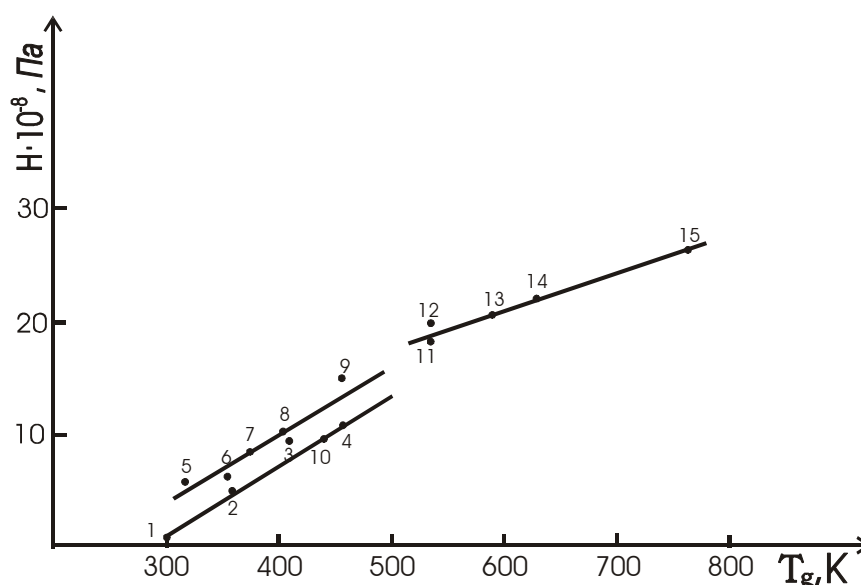


Рис. 2. Кореляція між мікротвердістю і температурою склування халькогенідних стекол. Номери точок відповідають номерам стекол в таблиці 1.

- 1 – As₁₀ S₉₀; 2 – As₂₀ S₈₀; 3 – As₂₈ S₇₂; 4 – As₄₀ S₆₀; 5 – As₀₅Se₉₅; 6 – As₁₀ Se₉₀; 7 – As₂₀ Se₈₀; 8 – As₃₀ Se₇₀; 9 – As₄₀ Se₆₀; 10 – As₅₀ Se₅₀; 11 – Ge₀₇ As₃₂ S₆₁; 12 – Ge₁₃ As₂₄ S₆₃; 13 – Ge₂₀ As₁₆ S₆₄; 14 – Ge₂₆ As₀₈ S₆₆; 15 – Ge_{33.3} S_{66.6}.

послаблення міжмолекулярних зв'язків у процесі пластичної деформації. Оцінка $\sigma_{\text{п}}$ із формули (9) відноситься до не деформованої структури, а експериментальні дані – до деформованої структури.

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 [8]. На відміну від

Пластична деформація $\varepsilon_{\text{б}}$ досліджуваних стекел дещо вища (табл. 2) за $\varepsilon_{\text{б}}$ скловидних полімерів ($\varepsilon_{\text{б}} \cong 0.1$ [4]). Крім того, граничне подовження міжатомних зв'язків ε у халькогенідних стеклах змінюється в залежності від складу від 0.03 до 0.10 і в два рази більше в склах системи *C-As*. Якщо граничне подовження міжатомних зв'язків ε халькогенідних стекел близьке до граничного подовження міжатомних

Таблиця 3

Максимальний внутрішній тиск $p_{\text{ім}}$ та межа пластичності $\sigma_{\text{п}}$ стекел в системах Ge-As-S та Cd-As.

С к л а д	$p_{\text{ім}}/T_{\text{g}}$	H/T_{g}	$p_{\text{м}}$ (10)	$p_{\text{ім}}$ (6)	$p_{\text{ім}}$ (5)	$\sigma_{\text{п}}$	$p_{\text{ім}}/H$
Ат. %	$10^7, \text{Па/К}$		$\cdot 10^{-8}, \text{Па}$				
As ₁₀ S ₉₀	0.05	0.02	1.6	1.6	1.4	-0.40	2.00
As ₂₀ S ₈₀	0.13	0.14	4.6	4.6	4.8	0.24	0.92
As ₂₈ S ₇₂	0.15	0.17	6.0	6.0	6.6	0.57	0.63
As ₄₀ S ₆₀	0.19	0.24	8.8	8.8	9.9	0.83	0.80
As ₀₅ Se ₉₅	0.14	0.09	4.5	4.5	4.4	-0.14	0.74
As ₁₀ Se ₉₀	0.13	0.18	4.7	4.7	4.5	-0.19	0.73
As ₂₀ Se ₈₀	0.17	0.24	4.6	6.4	6.6	0.19	0.75
As ₃₀ Se ₇₀	0.20	0.27	8.1	8.1	8.9	0.73	0.82
As ₄₀ Se ₆₀	0.24	0.33	10.9	10.9	12.9	1.96	0.74
As ₅₀ Se ₅₀	0.15	0.22	6.6	6.6	7.0	0.40	0.70
Ge ₀₇ As ₃₂ S ₆₁	0.18	0.35	9.8	9.8	11.0	1.20	0.53
Ge ₁₃ As ₂₄ S ₆₃	0.23	0.36	12.1	12.1	15.1	2.49	0.65
Ge ₂₀ As ₁₆ S ₆₄	0.24	0.36	14.0	14.0	18.9	3.57	0.70
Ge ₂₆ As ₀₈ S ₆₆	0.30	0.36	19.1	19.1	31.6	7.50	0.85
Ge _{33.3} S _{66.6}	0.26	0.35	20.4	20.0	37.0	9.40	0.77
Cd ₄₀ As ₆₀	0.29	0.59	6.7	156.9	142.0	-16.10	14.50
Cd _{33.3} As _{66.7}	0.28	0.59	6.6	146.2	133.0	-10.80	4.53
Cd ₃₀ As ₇₀	0.26	0.59	6.6	142.1	133.0	-10.41	4.73

оксидних багатокомпонентних стекел в халькогенідних стеклах вклад центральних сил зовсім незначний [13].

зв'язків в аморфних полімерах ($\varepsilon \cong 0.1$ [2]), то значення ε у стеклах системи Cd-As близькі до ε для металів, іонних кристалів та

лужно-силікатних стекло ($\epsilon \cong 0.2$ [2,14]). Цей факт автори [14] пояснюють тим, що параметр γ в цих матеріалах однаковий і відображає ангармонізм коливання іонної підґратки [2,14], а $\gamma \cong 4$ в аморфних полімерах пов'язаний з ангармонізмом міжмолекулярних зв'язків. Отже, критичні деформації ϵ_b (γ) залежать від хімічної природи міжатомних і міжмолекулярних зв'язків. Для одного класу (структурного типу) стекло вона є величиною сталою, що і спостерігається в нашому випадку $\epsilon_b = f(\epsilon)$: в халькогенідних стеклах, сітка яких

Відношення H/T_g у подвійних системах As-S(Se) змінюється від $0.02 \cdot 10^7$ Па/К до $0.33 \cdot 10^7$ Па/К, для потрійних халькогенідів складає $0.37 \cdot 10^7$ Па/К, а для стекло системи Cd-As - $0.60 \cdot 10^7$ Па/К. Відношення H/T_g , обчислене із експериментальних даних про H і T_g , добре узгоджується з результатами обчислень співвідношення $p_{im}/T_g = R \ln(1/f_g)/V_h$ для халькогенідних стекло і приблизно в два рази більше для стекло Cd-As (табл. 3). Величина H/T_g для досліджуваних стекло попадає в інтервал значень між значеннями, які характерні для

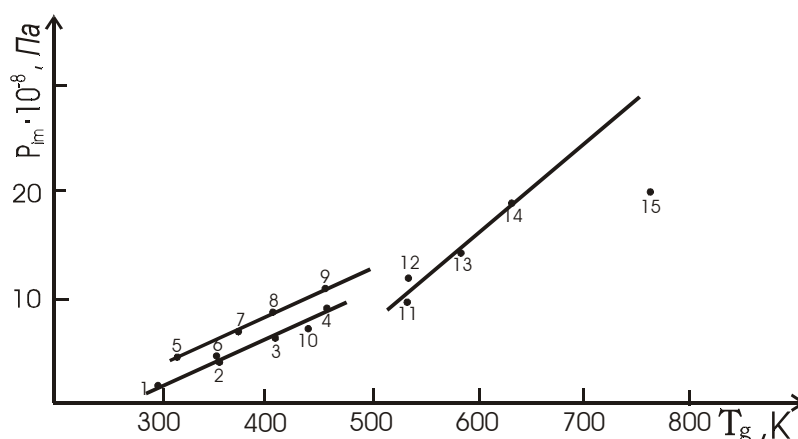


Рис. 3. Кореляція між максимальним внутрішнім тиском і температурою склування. Номери точок відповідають номерам стекло в таблиці 1.

1 – As₁₀ S₉₀; 2 – As₂₀ S₈₀; 3 – As₂₈ S₇₂; 4 – As₄₀ S₆₀; 5 – As₀₅ Se₉₅; 6 – As₁₀ Se₉₀; 7 – As₂₀ Se₈₀; 8 – As₃₀ Se₇₀; 9 – As₄₀ Se₆₀; 10 – As₅₀ Se₅₀; 11 – Ge₀₇ As₃₂ S₆₁; 12 – Ge₁₃ As₂₄ S₆₃; 13 – Ge₂₀ As₁₆ S₆₄; 14 – Ge₂₆ As₀₈ S₆₆; 15 – Ge_{33.3} S_{66.6}.

утворюється за рахунок ковалентних зв'язків, $\epsilon_b \cong 0.1$, а в стеклах системи Cd-As, де є іонна підґратка [15,16], - $\epsilon_b \cong 0.2$.

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 багатьох неорганічних стекло спостерігається лінійна кореляція між p_{im} , H і T_g [2,4]).

На рис. 2 і 3 наведено залежність T_g від максимального внутрішнього тиску та мікротвердості для халькогенідних стекло. Як видно з рисунків, ця залежність лінійна.

лінійних структур (0.10 - $0.25 \cdot 10^7$ Па/К), і значеннями для стекло з просторово-розгалуженою структурою (0.50 - $0.70 \cdot 10^7$ Па/К).

Сполуки, які утворюються в системі Cd-As, аналогічно до халькогенідних, характеризуються переважно ковалентним типом зв'язку. Для них характерна тетраедрична координація фрагментів ґратки. Середнє координаційне число Z_{cp} , у стеклах системи Cd-As ($Z_{cp} = 4$) значно перевищує середнє координаційне число двокомпонентних халькогенідів ($Z_{cp} = 2.4$) і близьке до середнього координаційного числа сплавів системи Ge-As-S ($2.1 \leq Z_{cp} \leq 4$).

Звертає на себе увагу несуттєва зміна величини пружних модулів і температури

склування із зміною складу (структури), що, очевидно, пояснюється впливом не тільки енергії зв'язку і ступеня зв'язності скловидного каркасу, але і ступенем заповнення простору в досліджуваних стеклах та перенапруженістю зв'язків, особливо в системі Cd-As. Структура середнього порядку (на декількох міжатомних віддалей) у стеклах Ge-As-S змінюється від ланцюжкової до шаруватої і далі до просторово - зв'язаної. Останній перехід спостерігається при $Z_c = 2.67$ і супроводжується різкою зміною фізичних властивостей, в тому числі і стрибкоподібним ростом пружних постійних у стеклах системи Cd-As.

Стекла, в яких $Z_{cp} \leq Z_c$, характеризуються слабкою залежністю пружності від складу (табл. 1). У некристалічних матеріалів з $Z_{cp} \geq Z_c$ пружність різко виростає, вони стають нечутливими до зовнішніх впливів, про що свідчить залежність оптичного коефіцієнта напруження ВІ (ОКН) від Z_{cp} (ОКН є похідною показника заломлення від механічних напружень). У стеклах Cd-As величина ОКН зростає із збільшенням вмісту кадмію від -7 до -10 ТПа, що є менше, ніж у стеклах Ge-As-S і на багато менше, ніж в низькокоординуваних халькогенідних стеклах [17].

Величина γ (табл. 1) мало залежить від складу стекол. З ростом ступеня зв'язності скловидного каркасу скла (при заміщенні миш'яку на германій в системі $As_2S_3 - GeS_2$) і при збільшенні вмісту кадмію в сітці скла в системі Cd-As γ та μ зменшується, а пружність зростає. Величина A в формулі (4) близька до одиниці (табл. 2), як і для інших стекол.

Якщо для стекол Cd-As f_g і γ змінюються симбатно із зміною складу, то для халькогенідних стекол спостерігається інша картина. Величина f_g росте із збільшенням вмісту германію в склі (жорсткості), а γ спадає (табл. 1,2). Це, очевидно, можна пояснити своєрідністю будови каркасу сітки скла: в халькогенідних стеклах сітка скла утворюється переважно ковалентними зв'язками і не спотворюється модифікуючим додатком катіонів, як це має місце в силікатних стеклах [18] і стеклах

системи Cd-As [15,16].

Відхилення частки флуктуаційного об'єму f_g ($f_g = V_h n_h$), який заморожується при T_g , від постійного значення може бути зумовлене зміною або величини об'єму мікропорожнини V_h , або концентрації дірок n_h [8]. 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). Слід зазначити, що заміна миш'яку на германій у стеклах халькогенідної системи приводить 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. Ці результати узгоджуються з результатами дослідження системи Ge-As-S в роботі [13], де показано, що в склах 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 [19] 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 [4], пов'язані з утворенням флуктуаційних мікропорожнин і саме в таких "м'яких" мікрообластях ангармонізм коливань повинен бути виражений сильніше, ніж в нормальній сітці або ланцюжку сильних зв'язків. Що і спостерігається у стеклах досліджуваних систем: у стеклах з малим Z_{cp} (системи As-S(Se) [12]) γ значно більше, ніж у стеклах системи Cd-As, де $Z_{cp} = 4$ (табл. 1).

Склування ковалентних сполук з високим координаційним числом дозволяє отримати так звані "перенапружені" напівпровідникові стекла, які за своїми властивостями займають проміжне положення між напівпровідниковими халькогенідними та металевими стеклами. В них замість природньо-варіаційного

ближнього порядку, що має місце в халькогенідах, формується примусово-варіаційний ближній порядок з сильною деформацією структурних одиниць різного типу, в залежності від складу, та перенапруги хімічного зв'язку [15,16].

IV. Висновки

Отже, максимальний внутрішній тиск p_{im} досліджуваних стекол тільки у першому наближенні збігається з їх мікротвердістю

H . Межа пластичності σ_p досліджуваних стекол менша за мікротвердість H і за максимальний внутрішній тиск p_{im} .

Прослідковується певний зв'язок пружних сталей 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] А.И. Бурштейн. *Молекулярная физика*. Наука, Новосибирск (1986).
- [2] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартеков. *Физические свойства неупорядоченных структур*. Наука, Новосибирск (1982).
- [3] Д.С. Сандитов, Г.В. Козлов. Анггармонизм межатомных и межмолекулярных связей и физико-механические свойства полимерных стекол // *Физ. и хим. стекла*, **21**(6), сс.549-578 (1995).
- [4] Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев. О внутреннем давлении и микротвердости неорганических стекол // *Физ. и хим. стекла*, **24**(6), сс.741-751 (1998).
- [5] Д.С. Сандитов. О микротвердости и температуре стеклования неорганических стекол // *Физ. и хим. стекла*, **3**(1), сс.14-19 (1977).
- [6] С.В. Немилов. Взаимосвязь между скоростью распространения звука, массой и энергией химического взаимодействия // *ДАН СССР*, **181**(6), сс.1427-1429 (1968).
- [7] В.Б. Лазарев, А.С. Баланкин, А.Д. Изотов, А.А. Кожушко. *Структурная устойчивость и динамическая прочность неорганических материалов*. Наука, Москва. (1975).
- [8] Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев. Новый подход к интерпретации флуктуационного свободного объема аморфных полимеров и стекол // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, **22**(6), сс.683-693 (1996).
- [9] Д.С. Сандитов. Анггармонизм колебаний квазирешетки и модель флуктуационных дырок // *Физ. и хим. стекла*, **17**(4), сс.535-543 (1991).
- [10] О.В. Петрушова, Т.Н. Мельниченко. Акустооптические и упругие свойства стекол в системе кадмий - мышьяк // *Неорган. материалы*, **33**(3), сс.280-279 (1997).
- [11] Т.Н. Мельниченко, И.М. Юркин, В.И. Феделеш, Т.Д. Мельниченко. Анггармонизм колебаний и параметр Грюнайна халькогенидных стекол $Ge - As - S$ в рамках концепции свободного объема // *Физ. и хим. стекла*, **26**(5), сс.569-577 (2000).
- [12] Т.Н. Мельниченко. Применение концепции свободного объема к стеклообразным халькогенидам мышьяка и оксогалогенидам сурьмы // *Неорган. материалы*, **34**(6), сс.734-737 (1998).
- [13] И.М. Юркин. *Упругие и фотоупругие свойства некристаллических материалов в системах $Ge_xAs(Sb)_yS_{1-x-y}$* . Автореф. канд. дис. Ужгород, 16с. (1990).
- [14] 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).
- [15] Д.И. Циуляну, Н.А. Гуменюк. Структурно-химические особенности и оптические свойства стекол, обогащенных серой, в системе $As - S - Ge$ // *Неорган. материалы*, **29**(5), сс.689-692 (1993).
- [16] О.В. Петрушова. *Склоутворення в системі кадмій - миш'як*. Автореф. канд. дис. Ужгород, 26с. (1994).
- [17] В.И. Феделеш, Ю.Ю. Рубиш, Т.Н. Мельниченко, И.М. Юркин. Оптический коэффициент напряжения стекол $Ge - As - S$ // В кн.: *III Всесоюзная конференция "Неорганические стеклообразные материалы и пленки на их основе в микроэлектронике"*. Москва (1983).
- [18] С.В. Немилов. Исследование вязкости стекол системы селен - мышьяк // *Журн. прикл. химии*, **36**(4), сс.977-981 (1963).
- [19] М.И. Клиггер. Аномальные динамические Низкотемпературные и электронные свойства стекол // *Физ. и хим. стекла*, **15**(3), сс.372-396 (1989).

T.M. Melnichenko, V.I. Fedelesh, I.M. Jurkin, T.D. Melnichenko, V.M. Rizak

Internal Pressure, Microhardness and Fluidity Limit in the Chalcogenide Glasses

Uzhgorod National University, 54, Voloshin Str., Uzhgorod, 88015, E-mail : ipk@univ.Uzhgorod.ua

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