

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 54-161+54.03+539.213.2

**О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ,
ОБЛАДАЮЩИХ ПЛАСТИЧНОСТЬЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ
ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ**

© 2024 Тверьянович Ю. С.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения,
198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26
e-mail: tys@bk.ru*

Поступила в редакцию 26.03.24

После доработки 5.05.24

Принята к публикации 9.07.24

DOI: 10.31857/S0132665124030094, EDN: PMENTZ

Во многих работах отмечается важность пластичности стекол для улучшения их механических свойств [1–3]. Пластичность стекол является предметом исследования и вынесена в заголовок статей, посвященных как оксидным [4, 5], так и халькогенидным [6, 7] стеклам. Однако во всех этих работах используется понятие пластичности, не подразумевающее возможное численного измерения этого свойства. Методология численного измерения пластичности развита в работах Ю. В. Мильмана (см., например, [8]). В настоящей статье проведен анализ перспективы получения халькогенидных стекол с высокой пластичностью при введении в их состав халькогенидов серебра. При этом используются численные значения пластичности по Мильману.

Ранее было показано, что введение в состав халькогенидных стекол халькогенидов серебра приводит, с одной стороны, к значительному увеличению их пластичности (δ_v) [9], с другой стороны – к более медленному снижению температуры размягчения (T_g) по сравнению с введением халькогенидов других одновалентных и даже двухвалентных металлов [10]. Это объясняется формированием металлофильных связей Ag-Ag, существование которых в халькогенидах серебра было подтверждено квантово-химическими расчетами [11]. В отличие от ковалентных связей, образующих халькогенидные стекла, металлофильные являются ненаправленными. Что касается собственно халькогенидных стекол, содержащих серебро, то в более ранних работах, посвященных исследованию структуры стекол прямыми структурными методами, неоднократно указывалось на высокую взаимную координацию атомов серебра и малое расстояние между ними [12–14].

Учитывая сказанное, в настоящей работе проведено сравнение корреляционных зависимостей δ_v – T_g для классических халькогенидных стекол (Sb-Ge-Se) – А, стекло, содержащих до 40 мол % халькогенида одновалентного металла (As_2S_3 - Ti_2S) – В, и стекло, содержащих до 40 мол % халькогенида серебра ($0,73\text{GeSe}_2*0,27\text{Sb}_2\text{Se}_3$)- Ag_2Se – С. Величина δ_v для всех стекол рассчитывалась по уравнению Мильмана [8]:

$$\delta_v = 1 - 14,3(1 - \nu - 2\nu^2) \frac{H_V}{E}$$

где: E — модуля Юнга, H_V — микротвердость по Виккерсу, ν — коэффициент Пуассона. Следует отметить, что хотя понятие пластичности достаточно часто используется при обсуждении механических свойств стекол, её численные значения в литературе не приводятся. Поэтому для иллюстрации применения уравнения Мильмана ниже приведены значения пластичности, рассчитанные с его помощью и при использовании экспериментальных значений E , H_V и ν [1]: $13\text{Na}_2\text{O}-6\text{MgO}-10\text{CaO}-71\text{SiO}_2$ (оконное стекло) $\delta_v=0,23$; $12\text{Na}_2\text{O}-6\text{MgO}-18\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{B}_2\text{O}_3-58\text{SiO}_2$ $\delta_v=0,18$; $25\text{Cs}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{B}_2\text{O}_3$ $\delta_v=0,32$.

Вернемся к построению зависимостей $\delta_v - T_g$ для халькогенидных стекол. Необходимые для этого значения E , H_V и ν , также как и T_g , для стекол А и В взяты из [15], для стекол С — из [9]. В качестве температурной оси использована приведенная температура (T^*), равная температуре проведения измерений (в данном случае — комнатной температуре), выраженной в долях T_g по шкале Кельвина. Полученные зависимости приведены на рис. 1.

По мере приближения T_g к температуре проведения измерений пластичность стекол закономерно растет, стремясь к величине, соизмеримой с 1. Реальной пластичностью материал начинает обладать при $\delta_v > 1$. Введение в состав стекла соединения одновалентного металла (Tl_2S), разрушающего развитую трехмерную сетку связей в стекле As_2S_3 , усиливает эту тенденцию. Еще более ярко выраженное усиление этой тенденции наблюдается при введении в состав стекол Ag . С одной стороны, серебро также разрушает трехмерную развитую сетку направленных ковалентных связей, эффективно препятствующих механической деформации стекла. С другой стороны, серебро формирует металлофильные связи. Эти ненаправленные связи не создают существенного препятствия для механической деформации стекла, но, сохраняя развитую сетку межатомных взаимодействий, эффективно замедляют снижение T_g .

Экстраполяция зависимости $\delta_v(T^*)$ для стекол с серебром к высоким значениям T^* позволяет предположить возможность существования стекол, поддающихся пластической деформации под внешним воздействием при температурах ниже T_g . Такая возможность плохо укладывается в классическую теорию стеклообразного состояния. Температура размягчения подразумевает достаточность энергии тепловых флуктуаций для начала осуществления атомарной перестройки. Пластичность подразумевает возможность деформации твердого тела при приложении направленного механического напряжения. На каждый атом серебра в его халькогенидах приходится 2–4 металлофильных связи [16]. По-видимому, их достаточно для предотвращения переходов атома серебра из одного локального минимума потенциальной энергии в другой. Но в силу своей ненаправленности они не способны воспрепятствовать, например скалывающему, механическому напряжению. Примером такого материала является стеклообразная пленка Ag_2Se , некристаллизующаяся при нагреве по крайней мере до 420 К [17] и обладающая согласно результатам измерений по методу нагрузка-разгрузка пластичностью, равной 0.9 [9]. В работе [18] исследовались стекла системы $Ag-Ge-Se$, содержащие стеклообразные, ликвационные области состава Ag_2Se . Авторы пришли к выводу, что для этих стеклообразных включений $T_g=560$ К, а среднее координационное число стеклообразной сетки составляет 2.26.

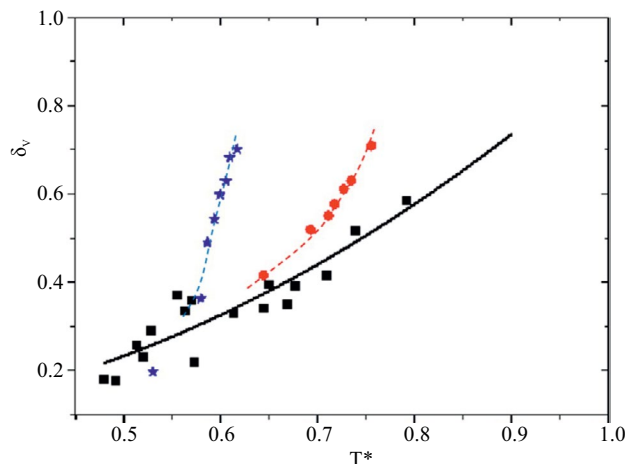


Рис. 1. Зависимости пластичности стекол по Мильману от температуры проведения измерений, выраженной в долях T_g соответствующего стекла. кружки – стекла системы $As_2S_3 - Tl_2S$ (расчет с использованием экспериментальных данных [15]); квадраты – стекла системы $Sb-Ge-Se$ (расчет с использованием экспериментальных данных [15]); звездочки – экспериментальные данные для стекол системы $(0,73GeSe_2*0,27Sb_2Se_3)-Ag_2Se$ [9].

Проведенный анализ экспериментальных данных убедительно демонстрирует специфику влияния халькогенида серебра на свойства халькогенидных стекол, что может быть объяснено образованием металлофильных связей. Можно ожидать, что в случае синтеза халькогенидных стекол, содержащих 50–60 мол. % халькогенида серебра, они будут обладать пластичностью, приближающейся к 0,9 – величине, характерной для элементарных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 24-23-00140

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Januchta K., Stepniewska M., Jensen L. R., Zhang Y., Somers M. A. J., Bauchy M., Smedskjaer M. M. Breaking the Limit of Micro-Ductility in Oxide Glasses. // *Advanced Science*, 2019. № 1901281.
2. Redmond K. Oxide glass exhibits plasticity without fracture at room temperature. // *MRS Bulletin*. 2020. V.45, P. 78–79
3. Frankberg E. J., Kalikka J., García Ferré F., Joly-Pottuz L., Salminen T., Hintikka J., Masenelli-Varlot K.. Highly ductile amorphous oxide at room temperature and high strain rate. *Science*, 2019. 366(6467), P. 864–869.
4. Vandembroucq D.; Deschamps T.; Coussa C.; Perriot A.; Barthel E.; Champagnon B.; Martinet C. Density Hardening Plasticity and Mechanical Ageing of Silica Glass under Pressure: A Raman Spectroscopic Study. // *J. Phys.: Condens. Matter* 2008, V.20, No. 485221.
5. Lee K. H.; Yang Y.; Ding L.; Ziebarth B.; Davis M. J.; Mauro J. C. Plasticity of Borosilicate Glasses under Uniaxial Tension. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020, V.103, P. 4295–4303.
6. Varshneya A. K.; Mauro D. J. Microhardness, Indentation Toughness, Elasticity, Plasticity, and Brittleness of Ge-Sb-Se Chalcogenide Glasses. // *J. Non-Cryst. Solids* 2007, V.353, P. 1291–1297.

7. *Yannopoulos N.* Intramolecular Structural Model for Photoinduced Plasticity in Chalcogenide Glasses. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2003, V.68, P. 1–7.
8. *Milman Y. V.; Chugunova S. I.; Goncharova I. V.; Golubenko A. A.* Plasticity of Materials Determined by the Indentation Method. // *Prog. Phys. Met.* 2018. V.19. P. 271–308.
9. *Tveryanovich Y. S., Fazletdinov T. R., Tverjanovich A. S., Pankin D. V., Smirnov E. V., Tolochko O. V., Panov M. S., Churbanov M. F., Skripachev I. V., Shevelko M. M.* Increasing the Plasticity of Chalcogenide Glasses in the System $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ // *Chem. Mater.* 2022. V. 34. №6. 2743–2751.
10. *Tver'yanovich Y. S., Fazletdinov T. R., Tomaev V. V.* Peculiarities of the Effect of Silver Chalcogenides on the Glass-Formation Temperature of Chalcogenide Glasses with Ionic Conduction. // *Russ J Electrochem.* 2023. V.59. 567–572.
11. *Evarestov R. A., Panin A. I., Tverjanovich Y. S.* Argentophillic interactions in argentine chalcogenides: First principles calculations and topological analysis of electron density. // *Journal of Computational Chemistry.* 2021. V. 42, № 4. P. 242–247.
12. *Bychkov, E.; Price, D. L.; Benmore, C. J.; Hannon, A. C.* Ion Transport Regimes in Chalcogenide and Chalcogenide Glasses: From the Host to the Cation-Related Network Connectivity. // *Solid State Ionics* 2002. N154–155. P. 349–359.
13. *Salmon, P. S.; Xin, S.; Fischer, H. E.* Structure of the glassy fashion conductor AgPS3 by neutron diffraction. // *Phys. Rev. B* 1998. V.58. P. 6115–6123.
14. *Akola, J.; Jovari, P.; Kaban, I.; Voleska, I.; Kolar, J.; Wagner, T.; Jones, R. O.* Structure, electronic, and vibrational properties of amorphous AsS2 and AgAsS2: Experimentally constrained density functional study. // *Phys. Rev. B* 2014. 89. № 064202.
15. *Borisova, Z.* Glassy Semiconductors // Springer US, 1981.
16. *Tveryanovich Yu. S., Fazletdinov T. R., Tverjanovich A. S., Fadin Yu. A., Nikolskii A. B.* Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Causing Their High Plasticity. // *Russian Journal of General Chemistry.* 2020. V.90. N11. P. 2203–2204.
17. *Tveryanovich Y. S., Razumtcev A. A., Fazletdinov T. R., Krzhizhanovskaya M. G., Borisov E. N.* Stabilization of high-temperature Ag_2Se phase at room temperature during the crystallization of an amorphous film. // *Thin Solid Films.* 2020. V. 709. № 1. N138187.
18. *Wang Y., Mitkova M., Georgiev D. G., Mamedov S., Boolchand P.* Macroscopic phase separation of Se-rich ($x < 1/3$) ternary $\text{Ag}_y(\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x})_{1-y}$ glasses. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. 15. S1573–S1584.