

# ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СЖИМАЕМОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ ДО 9 ГПа

*В. В. Бражкин<sup>a\*</sup>, Е. Бычков<sup>b</sup>, О. Б. Циок<sup>a</sup>*

*<sup>a</sup> Институт физики высоких давлений Российской академии наук  
142190, Троицк, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> LPCA, UMR 8101 CNRS, Université du Littoral  
59140, Dunkerque, France*

Поступила в редакцию 19 января 2016 г.

Проведены прецизионные измерения объема стеклообразных халькогенидов германия,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  и  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$ , в условиях гидростатического давления до 8.5 ГПа. Для стехиометрических стекол  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$  в области давлений до 3 ГПа наблюдается упругое поведение, причем при давлениях выше 2–2.5 ГПа наблюдается уменьшение модуля сжатия. При более высоких давлениях начинаются неупругие релаксационные процессы с интенсивностью, пропорциональной логарифму времени. Скорость релаксации для стекол  $\text{GeSe}_2$  имеет ярко выраженный максимум при 3.5–4.5 ГПа, что свидетельствует о существовании нескольких параллельных механизмов структурных превращений. Для стекол нестехиометрического состава размытое превращение и неупругое поведение наблюдаются при давлениях выше 1–2 ГПа. При этом максимальная скорость релаксации значительно меньше, чем для стехиометрических стекол  $\text{GeSe}_2$ . Для всех стекол наблюдается «потеря памяти» о предыстории: после релаксации при фиксированном давлении дальнейший рост давления приводит к возвращению значений объема на кривую сжатия, полученную без остановок на релаксацию. После сброса давления остаточное уплотнение в стехиометрических стеклах составляет около 7%, в стеклах  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  — 1.5%. Объем стекол  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$  возвращается, в пределах точности измерений, к исходному значению. Значения эффективного модуля сжатия стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  и  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$  при снижении давления совпадают со значениями модуля после изобарических релаксаций на этапе подъема давления, в то время как значения модуля сжатия стехиометрических стекол  $\text{GeSe}_2$  при снижении давления заметно превышают соответствующие значения модуля после изобарических релаксаций на этапе подъема давления. Полученные результаты наряду с имеющимися литературными данными позволяют сделать выводы о процессах размытых превращений в стеклообразных халькогенидах германия при сжатии.

DOI: 10.7868/S0044451016080162

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования плавных структурных превращений в стеклах при сжатии очень важны для понимания многих аспектов физики неупорядоченных сред. Для превращений в стеклах и аморфных твердых телах был введен термин «полиаморфизм» по аналогии с «полиморфизмом» в кристаллах. Изменение структуры ближнего и промежуточного порядков стекол и аморфных твердых тел изучается с помощью дифракции рентгеновских лу-

чей и нейтронов, а также по спектрам рентгеновского поглощения (EXAFS). Однако, по сравнению со структурными данными для кристаллов, исследуемые структурные характеристики стекол дают заведомо неполную информацию. В этой связи особую важность при изучении полиаморфизма приобретает всестороннее исследование физических характеристик, в особенности термодинамических свойств, а также компьютерное моделирование.

Стекла на основе селенидов и сульфидов германия являются классическими стеклообразными халькогенидами [1–3]. В отличие от стеклообразных оксидов типа  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , данные халькогенидные стекла образуются в широкой области составов, в том числе вдали от стехиометрических, и для всех

\* E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

составов стекол имеется значительное количество «неправильных» гомополярных связей [3, 4]. Также отличительной структурной особенностью стехиометрических стекол  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$  является то, что значительная часть (30–50 %) базовых структурных единиц — тетраэдров  $\text{Ge}(\text{Se}_4)_{1/2}$ ,  $\text{Ge}(\text{S}_4)_{1/2}$  — соединяется не только вершинами, но и ребрами [1, 5]. Это же наблюдается и для кристаллических модификаций, стабильных при нормальном давлении, в которых половина соответствующих тетраэдров имеет общие ребра, а половина — общие вершины.

Для всех стеклообразных халькогенидов германия характерно наличие определенного промежуточного порядка в структуре. Стекла в системе  $\text{Ge}-\text{Se}$ , в зависимости от состава, могут быть условно отнесены к различным по степени связности тетраэдров областям [6]. При концентрации германия меньше 10–12 % стекла, с точки зрения структуры, представляют несвязанные между собой тетраэдры  $\text{Ge}(\text{Se}_4)_{1/2}$ , находящиеся в матрице из цепочек  $\text{Se}$  [6]. В диапазоне концентраций германия от 12 до 33 % (стехиометрический состав) в стеклах имеется сетка связанных тетраэдров с определенной степенью связности. При более высоких концентрациях германия растут доля тетраэдров, связанных по ребрам, и доля «неправильных» соседей  $\text{Ge}-\text{Ge}$  [6]. Можно также дополнительно выделить область «ненапряженного жесткого» состояния от 20 до 25 % германия, которая является промежуточной между мягким и жестким состояниями сетки связей [6, 7]. Недавние исследования этого промежуточного состояния [8] указывают на отсутствие в данном стекле тетраэдров  $\text{Ge}(\text{Se}_4)_{1/2}$ , связанных через димеры  $\text{Se}_2$ , и на «расслоение» стекла на наноуровне на связанные тетраэдры и цепочки селена. Все сказанное выше в равной степени относится и к стеклообразным сульфидам германия.

Многочисленные необычные структурные и физические свойства стеклообразных халькогенидов германия стимулировали их исследования под давлением. При исследованиях изучались структура ближнего и промежуточного порядков стекол с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции и EXAFS, оптические свойства (рамановское рассеяние), а также упругие свойства стекол (ультразвуковым методом). Кроме того, поведение под давлением стекол  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$  активно исследовалось методами компьютерного моделирования. Наиболее активно изучались стекла  $\text{GeSe}_2$  [2, 3, 9]. Менее активно исследовались стекла  $\text{GeS}_2$  [3, 10, 11], нестехиометрические стекла  $\text{GeSe}_4$  [6] и стекла  $\text{Ge}-\text{Se}$  в широкой области концентраций [7]. Во всех стеклах

наблюдалась в значительной степени необратимая деградация промежуточного порядка, что является общей чертой поведения некристаллических сред при сжатии. Для стекол  $\text{GeSe}_2$  полученные данные свидетельствуют о существовании двух процессов при сжатии: непрерывного увеличения координационного числа (появление пяти и шести координированных атомов  $\text{Ge}$ ) в широкой области давлений и изменения типа связности тетраэдров от «общего ребра» к «общей вершине» в начальном диапазоне давлений до 3–4 ГПа [2, 3, 9]. Заметим, что оба процесса хорошо согласуются с данными о поведении кристаллических фаз при сжатии.

При высоких давлениях становятся стабильными сначала кристаллические модификации  $\text{GeSe}_2$  II и  $\text{GeS}_2$  II, основанные на тетраэдрических структурных элементах с общей вершиной. При дальнейшем повышении давления — фаза  $\text{GeSe}_2$  III на основе шести координированных атомов  $\text{Ge}$  [12]. При этом фазы  $\text{GeSe}_2$  II,  $\text{GeS}_2$  II и  $\text{GeS}_2$  III являются полупроводниками, а фаза  $\text{GeSe}_2$  III — металлом [13]. Комбинация этих двух механизмов уплотнения стекол, очевидно, приводит к аномальному поведению упругих характеристик стеклообразного  $\text{GeSe}_2$  вблизи 4 ГПа по данным ультразвуковых измерений [9]. При этом было сделано предположение об изломе барических зависимостей упругих модулей при 4 ГПа. При снижении давления наблюдается заметный гистерезис, и после сброса давления стекла  $\text{GeSe}_2$  остаются в уплотненном состоянии (на 4–5 %), хотя координационное число практически возвращается к исходному значению [2, 3].

Процессы уплотнения стекол  $\text{GeS}_2$  при сжатии, по-видимому, происходят аналогично, хотя доля связанных по ребрам тетраэдров и доля «неправильных» связей заметно отличаются от соответствующих значений для стекол  $\text{GeSe}_2$  [3, 10, 11]. Данные компьютерного моделирования в целом подтверждают экспериментальные результаты о росте координационного числа для стекол, хотя такие тонкие эффекты, как связность тетраэдров, при моделировании воспроизводятся хуже [14, 15]. Данные молекулярной динамики также свидетельствуют о плавной металлизации стекол  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$  при давлениях существенно выше 10 ГПа, что имеет косвенное экспериментальное подтверждение [14, 15]. Результаты, свидетельствующие о резком переходе в кристаллическую металлическую фазу стеклообразного  $\text{GeSe}_2$  при давлениях 7–9 ГПа [16], по-видимому, были связаны с сильной негидростатичностью среды, передающей давление.

При исследовании нестехиометрических стекол  $\text{GeSe}_4$ , в отличие от стекол  $\text{GeSe}_2$ , не было обнаружено заметного увеличения координационного числа при сжатии вплоть до 9 ГПа [6]. Уплотнение стекла при этом происходило, по-видимому, за счет дегградации промежуточного порядка («закрытие» нанопустот) и изменений в дальних координационных сферах. Гистерезис при снижении давления и остаточное уплотнение в этих стеклах, по сравнению со стеклами  $\text{GeSe}_2$ , были очень малы.

Исследования рамановских спектров стекол Ge–Se в широкой области составов под давлением обнаружили немонотонное поведение термодинамических и динамических свойств стекол в зависимости от состава [7]. Полученные данные были проинтерпретированы в терминах существования «ненапряженного жесткого» состояния и «окна обратимости» для составов 20–25 % Ge. Кроме того, на основе рамановских спектров было сделано предположение о том, что изменение типа связности тетраэдров от «общего ребра» к «общей вершине» для стекол  $\text{GeSe}_2$  происходит до 3 ГПа и ведет к смягчению сетки стекла [7].

Непосредственной термодинамической характеристикой, отражающей характер уплотнения стекол, является удельный объем (обратная плотность) вещества. Для изучения деталей превращений и релаксационных явлений в стеклах требуется точность измерения удельного объема не хуже чем 0.01–0.1 %. Вместе с тем для стекол и аморфных веществ прецизионные измерения сжимаемости на основе дифракционных данных невозможны. Относительно точные измерения сжимаемости стекол могут быть выполнены пьезометрическим методом до давлений 2–5 ГПа [17]. Другие методики измерения удельного объема, включая оценки плотности из дифракционных данных [18], измерение линейных размеров образцов оптическими методами [19] и измерение плотности материала по поглощению рентгеновского излучения [20, 21], имеют невысокую точность (несколько процентов). При экспериментальных исследованиях стеклообразных халькогенидов германия плотность под давлением измерялась оптическим методом для стекол  $\text{GeSe}_2$  [2] и стекол  $\text{GeSe}_4$  [6]. Точность измерений плотности под давлением для этих стекол составляла соответственно 5 и 2.5 %.

В ряде работ сжимаемость стекол  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$  под давлением оценивалась из данных компьютерного моделирования также с точностью в несколько процентов [14, 15]. Данная точность позволяет провести качественный анализ структурных характери-

стик, но не может быть использована для количественного анализа тонких эффектов поведения сжимаемости стекол. Более того, использование данных по плотности стекол  $\text{GeSe}_2$  при анализе ультразвуковых данных приводит к существенному рассогласованию результатов.

Оцененный из данных прямых объемных измерений модуль сжатия при нормальном давлении составляет  $B = 14.2$  ГПа, а его производная по давлению —  $dB/dP = 2.7$  [2], в то время как по ультразвуковым данным  $B = 10$  ГПа,  $dB/dP = 7.5$  при давлении 1 ГПа, что соответствует нефизически малому значению модуля  $B = 2.5$  ГПа при нормальном давлении [9]. В то же время оценка модуля сжатия стекол  $\text{GeSe}_2$  из старых ультразвуковых данных [22] дает значение  $B = 18$  ГПа с возможной погрешностью  $\pm 4$  ГПа. Таким образом, высокоточные измерения плотности при сжатии стеклообразных халькогенидов германия представляются очень важными для выяснения деталей полиаморфизма и релаксации в этих системах.

Прецизионные измерения плотности стекол под давлением до 10 ГПа в гидростатических условиях могут быть проведены с помощью тензометрического метода [23]. Ранее с помощью этого метода был изучен полиаморфизм стекол  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  [24],  $\text{V}_2\text{O}_3$  [25, 26], аморфного  $\text{ZrSiO}_4$  [27] и др. Данные измерения позволили обнаружить ряд важных черт полиаморфизма, таких как логарифмическая (в зависимости от времени) релаксация плотности при постоянном давлении в области превращения, огромное различие между релаксирующим и нерелаксирующим модулями сжатия в неупругой области, отрицательный гистерезис размытых превращений в стеклах (обратное превращение начинается при более высоких давлениях, чем прямое), «потеря памяти» о предыстории (после выдержки и релаксации плотности при фиксированном давлении дальнейший рост давления приводит к быстрому выходу на исходную кривую сжатия, как если бы выдержка и релаксация отсутствовали) и т. д. [24–26]. Кроме того, было установлено, что превращения во всех стеклах являются плавными, сделанные ранее предположения о возможности резкого обратного превращения в стеклах  $\text{V}_2\text{O}_3$  ошибочны [26].

Цель настоящей работы — прецизионные измерения плотности при гидростатических давлениях до 8.5 ГПа как стекол стехиометрического состава ( $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ), так и стекол, обогащенных селеном ( $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$ ,  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$ ).

## 2. МЕТОДИКА

Эксперименты при высоком давлении проводились с помощью аппарата типа Тороид [28] с диаметром центральной лунки 15 мм. Для измерения объема аморфных образцов в условиях гидростатического давления использовалась тензометрическая методика [23]. Абсолютная точность измерения объема для данной методики составляет 0.2%, а относительная точность (чувствительность измерений) —  $10^{-3}$ %. Большим достоинством данной методики является очень малое время, требуемое для измерения, по сравнению, например, с характерным временем дифракционных измерений. В результате, используя тензометрический метод, можно получить значительно более подробную информацию о поведении объема образца под давлением. Кроме того, данный метод позволяет исследовать кинетику изменения объема под давлением в широком диапазоне времен ( $10^{-10}$  с и более). Важным достоинством методики является то, что барические зависимости объема могут быть получены как при увеличении, так и при сбросе давления, причем в условиях чистой гидростатики.

В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь метанол–этанол 4:1, имеющая предел гидростатичности около 10 ГПа. Давление измерялось манганиновым датчиком, калиброванным по переходам в висмуте (2.54 и 7.7 ГПа). Воспроизводимость шкалы давлений во всех экспериментах была на уровне 0.01 ГПа (100 бар), при этом абсолютная точность измерения давления (около 1%) определяется только абсолютной точностью шкалы реперов.

Измерения объема  $V$  проводились при непрерывном изменении давления со скоростью 0.07–0.12 ГПа/мин при увеличении давления и 0.03–0.05 ГПа/мин при его уменьшении. Для исследования кинетики уплотнения стекол при фиксированном давлении при достижении заданной величины давления проводились определенные манипуляции с нагрузкой на камеру, в результате чего давление в процессе измерения поддерживалось постоянным с точностью  $\pm 2$  МПа (20 бар). В некоторых случаях (например,  $\text{GeS}_2$  при максимальном давлении) просто фиксировалась нагрузка на камеру. Дрейф давления при этом учитывался проектированием полученной зависимости  $V(P, t)$  на линию  $P = \text{const}$  вдоль наклона кривой  $V(P)$ .

Уникальная тензометрическая методика измерений объема при высоком гидростатическом давлении, при всей ее непревзойденной точности и чувствительности, предъявляет особые требования

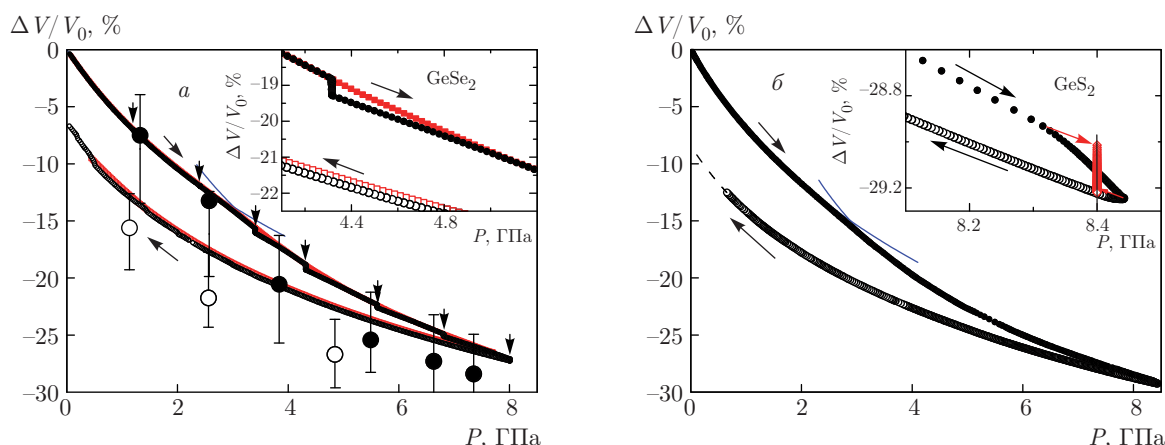
к образцам для исследований. Образцы должны иметь достаточно большой размер —  $3 \times 2 \times 1.5 \text{ мм}^3$  (при уменьшении размера точность измерений заметно падает) и обладать высокой однородностью состава и свойств.

Исходные стекла получали из чистых элементарных веществ Ge (99.9999%); Se (99.999%), S (99.999%) (Aldrich Chemical Ltd.). Вещества помещались в предварительно очищенные кварцевые трубки с внутренним диаметром 8 мм, которые затем откачивались и герметизировались. Расплавы выдерживались и перемешивались в течение 48 ч при 950 °С. Затем температура понижалась до 800 °С, и расплав гомогенизировался еще в течение 24 ч, после чего происходила закалка в воду.

В исходных слитках имелись поры размером от нескольких десятков микрон до 200–300 мкм, которые, если не принимать дополнительных мер, не позволяли проводить измерения, поскольку уже при давлениях 0.7–1.2 ГПа в образцах возникали трещины. Стекло  $\text{GeSe}_2$  имеет достаточно высокую прозрачность в красной области спектра. Заготовки образцов просвечивались мощным пучком света через диафрагму. При этом внутренние дефекты можно было увидеть в микроскоп. Образец вырезался и шлифовался таким образом, чтобы внутри него не оказалось ни одного крупного дефекта. Для сплавов с 8% и 17% Ge из-за низкой прозрачности такой способ применять нельзя, но зато эти стекла имели низкую температуру размягчения. Заготовки образцов помещались в гидростатическую камеру (цилиндр–поршень) предварительно разогретую до 450 К для  $\text{Ge}_8\text{Se}_9$  и 475 К для  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$ , выдерживались около 2 мин для прогрева, после чего давление в камере быстро увеличивалось до 0.2 ГПа. Затем камера под давлением охлаждалась водой и после охлаждения разгружалась.

Образцы для измерения сжимаемости имели прямоугольную форму с размерами от  $1.3 \times 0.8 \times 0.6 \text{ мм}^3$  ( $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ) до  $3 \times 2 \times 1.7 \text{ мм}^3$  (сплавы с 8% и 17% Ge).

Важно отметить, что из-за низкой температуры размягчения стекол  $\text{Ge}_8\text{Se}_9$  и  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  стандартная технология приклейки тензодатчиков [23] с полимеризацией клея при высокой температуре оказалась неприменимой. Датчики наклеивались эпоксидным клеем, что приводило к повышенной толщине склейки и, как следствие, к возможной систематической ошибке результатов. Для всех стекол, кроме  $\text{GeS}_2$ , было проведено по три эксперимента, и наблюдалась хорошая воспроизводимость результатов. Тем не менее из-за малых размеров образцов ( $\text{GeSe}_2$  и



**Рис. 1.** Барические зависимости объема от давления для стекол  $\text{GeSe}_2$  (а) и  $\text{GeS}_2$  (б) при увеличении и уменьшении давления. Тонкие линии, подчеркивающие «двухстадийность» уплотнения, получены подгонкой начальных участков зависимостей  $V(P)$  уравнением Мурнагана, а областей высокого давления — похожим уравнением со свободным параметром  $V_0$ . На рис. 1а показаны результаты двух экспериментов, в одном из которых исследовалась кинетика уплотнения стекла при фиксированных давлениях (отмечены вертикальными стрелками); кружки — данные оптических измерений объема [2] (показана половина экспериментальных точек) при увеличении (темные) и уменьшении (светлые) давления. На вставках в увеличенном масштабе представлены области давлений, где исследовалась кинетика уплотнения стекол при фиксированном давлении. На вставке к рис. 1б дано пояснение процедуры извлечения «чистой» зависимости  $V(t)$  (при  $P = \text{const}$ ) из реальных данных  $V(P, t)$  для случая, когда давление в процессе выдержки заметно дрейфовало. Процедура заключается в проектировании данных  $V(P, t)$  на вертикаль  $P = \text{const}$  вдоль «релаксированного» наклона кривой  $V(P)$ , получаемого из данных обратного хода по давлению

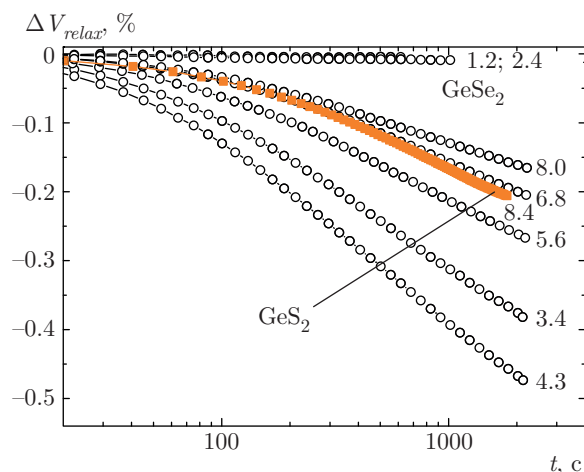
$\text{GeS}_2$ ) и из-за нестандартной технологии приклейки датчиков ( $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$  и  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$ ) результаты измерений зависимости  $V(P)$  могут иметь систематическую ошибку на уровне 0.5% для относительного изменения объема при максимальном давлении. Возможная максимальная систематическая ошибка в определении объемного модуля оценивается величиной  $\pm 2\%$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Барические зависимости объема стекол стехиометрического состава ( $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$ ) представлены на рис. 1. Как при увеличении, так и при снижении давления измерения проводились с шагом по давлению 0.02–0.03 ГПа, что позволило получить практически сплошную кривую, не требующую интерполяции. Видно, что для обоих стекол кривые сжатия не аппроксимируются единым простым уравнением состояния: имеются по крайней мере два различных участка — до давлений 2 ГПа и при давлениях выше 4.5 ГПа — с переходной областью между ними. Для обоих стекол имеется значительный гистерезис между кривыми сжатия и разгрузки; после сброса давления стекла остаются в уплотненном состоянии

(на 6–7% для  $\text{GeSe}_2$  и на 7–8% для  $\text{GeS}_2$ ). На вставке к рис. 1а показаны участки барических зависимостей объема стекла  $\text{GeSe}_2$ , полученные в двух независимых экспериментах на разных образцах. На одном из образцов проводились релаксационные измерения при фиксированном давлении. Видно, что барические зависимости совпадают с высокой точностью (лучше чем 0.1%), кривая сжатия после изобарической релаксации при дальнейшем росте давления асимптотически сливается с кривой сжатия, для которой релаксационные измерения отсутствовали. Для сравнения представлены результаты для  $\text{GeSe}_2$ , полученные оптическими методами.

При давлениях выше 3 ГПа для стекол  $\text{GeSe}_2$  наблюдается заметная зависимость объема от времени при фиксированном давлении (релаксация) (рис. 2). При этом изменение объема пропорционально логарифму времени. Отклонение от логарифмической зависимости на малых временах связано с конечной скоростью роста давления в эксперименте. Процессы с временами релаксации менее 100–300 с частично или полностью завершаются еще на этапе увеличения давления перед выдержкой. Аналогично стеклам  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , релаксация плотности  $\text{GeSe}_2$  не наблюдается в начальном диа-



**Рис. 2.** Изменение объема при релаксации стеклообразного  $\text{GeSe}_2$  при фиксированном давлении. Цифры около кривых соответствуют давлению в ГПа. Квадраты показывают релаксацию объема  $\text{GeSe}_2$  при давлениях 8.30–8.44 ГПа (спроектировано на 8.4 ГПа)

пазоне давлений до 2.5 ГПа, где система демонстрирует полностью упругое поведение. При более высоких давлениях наблюдается пороговое появление процессов релаксации с резким ростом их интенсивности. Максимальная скорость релаксации достигается при 4.5 ГПа. При более высоких давлениях скорость релаксации постепенно падает. Для стекол  $\text{GeSe}_2$  процессы релаксации систематически не исследовались, а полуколичественные измерения релаксации проводились лишь в области максимальных давлений (см. рис. 2).

Высокая чувствительность тензометрического метода позволяет получить модули сжатия стекол численным дифференцированием без какой-либо дополнительной обработки. На рис. 3 представлены модули сжатия для стекол  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$  в зависимости от давления. Обычный линейный рост модуля сжатия с давлением для обоих стекол наблюдается лишь до 1 ГПа. Модуль сжатия при нормальном давлении для стекол  $\text{GeSe}_2$  составляет  $B = 13.9$  ГПа, для стекол  $\text{GeS}_2$  —  $B = 11.7$  ГПа. Производная модуля по давлению на начальном участке для обоих стекол равна  $dB/dP = 5$ , что существенно меньше, чем оценки из ультразвуковых данных [9, 22], согласно которым для всех стекол Se–Ge эта производная лежит в интервале от 7.5 до 8.5. При дальнейшем увеличении давления для обоих стекол наблюдаются уменьшение производной  $dB/dP$  и переход к отрицательной производной («смягчение» модуля). Это аномальное поведение сжимаемости наблюдается в области упругости при

давлениях до 3 ГПа. Подобное смягчение объемного модуля при сжатии в упругой области ранее наблюдалось лишь для кварцевого стекла [24, 29].

При дальнейшем росте давления начинается интенсивная релаксация объема, продолжающаяся до самых высоких давлений, а модуль сжатия, полученный прямым дифференцированием, соответствует эффективным релаксирующим значениям. Таким образом, подгонка барической зависимости объема для данных стекол единым уравнением состояния является неоправданной. После длительных изобарических релаксаций эффективный модуль сжатия при дальнейшем росте давления сначала соответствует высоким нерелаксирующим значениям, а затем уменьшается до эффективных «релаксирующих» значений, соответствующих кривой с постоянной скоростью нагружения («забывает» о предыстории) (см. рис. 3а). Небольшие нерегулярности в значениях релаксирующего модуля для всех стекол связаны с непостоянством скорости увеличения давления. Поведение эффективного модуля четко воспроизводит вариации скорости изменения давления в той области, где есть релаксация. В области упругости (ниже 3 ГПа при увеличении давления и выше 3 ГПа при снижении давления) эффективный модуль от скорости изменения давления не зависит.

Для систем с упругим поведением модули сжатия, получаемые при различных способах измерения, совпадают. Если в веществе происходят неупругие релаксационные процессы или фазовые превращения, то модули сжатия, измеряемые различными способами, могут сильно различаться. Элементарный акт фазового превращения на микроуровне заключается в перегруппировке определенного числа атомов. Эта перегруппировка требует преодоления энергетического барьера и происходит за определенные времена. При прямых измерениях объема все быстрые процессы, как правило, протекают за времена, меньшие времени изменения давления и времени измерения объема (сотни секунд). При этом превращения успевают в значительной степени «отслеживать» изменение давления, что приводит к уменьшению эффективного релаксирующего модуля сжатия [26]. В том случае, когда модуль сжатия определяется из данных по скоростям звука в ультразвуковых измерениях или по данным бриллюэновской спектроскопии, времена изменения давления в образце в бегущей волне очень малы (доли микросекунд при ультразвуковых измерениях и доли пикосекунд для бриллюэновской спектроскопии). За эти времена заметного числа актов превращения не происходит. Вещество в этом случае ведет себя

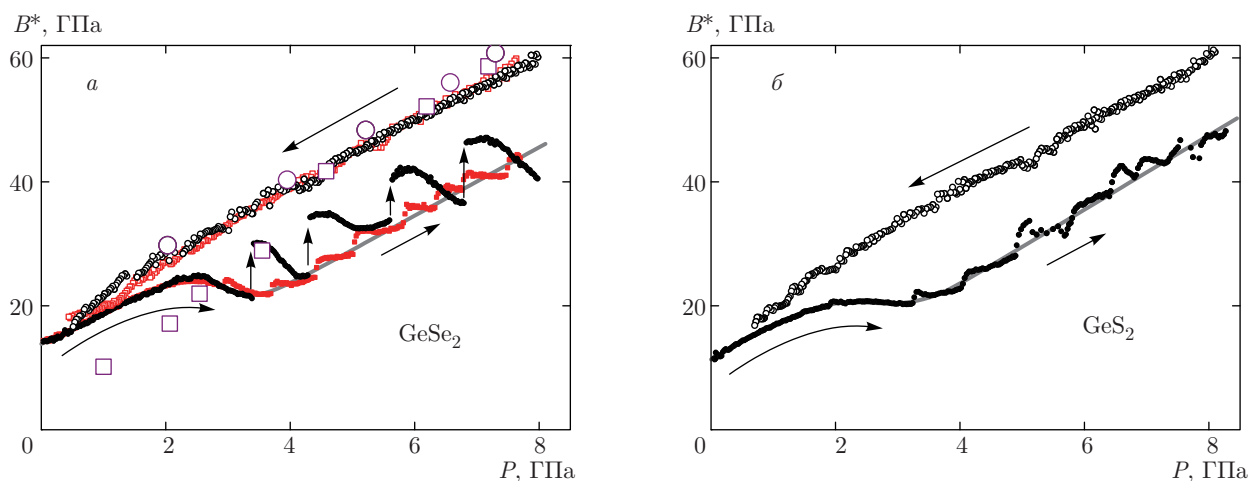


Рис. 3. Эффективные модули сжатия  $B^* = -VdP/dV$  стеклообразных  $\text{GeSe}_2$  (а) и  $\text{GeS}_2$  (б), полученные из исходных данных  $V(P)$  при увеличении и уменьшении давления. Квадраты — результаты работы [9], крупные кружки — расчет модуля при уменьшении давления из скоростей звука из работы [9] и данных по плотности из настоящей работы. Серые линии проведены для наглядности

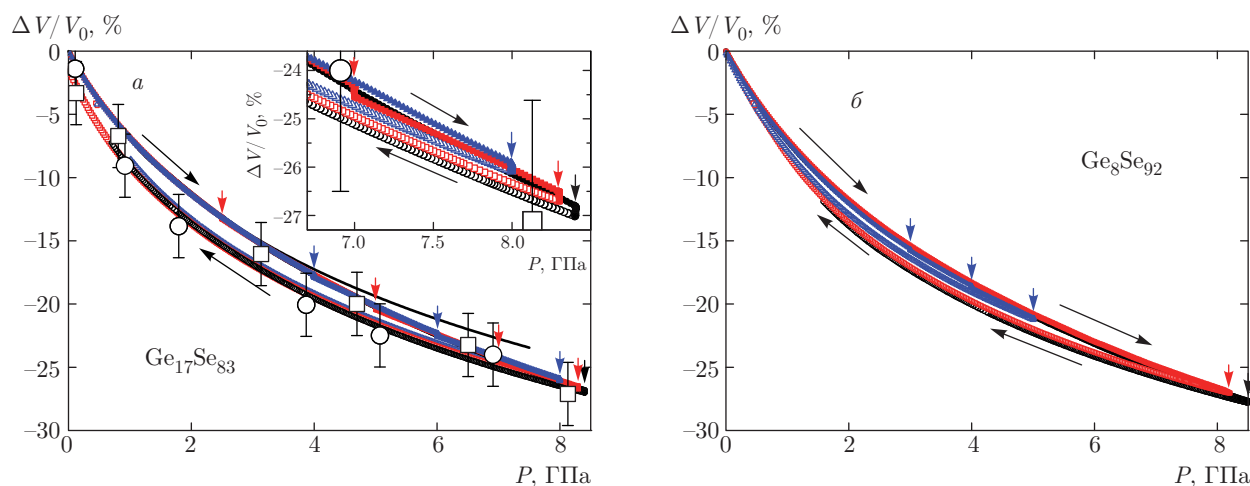
почти упруго, и измеряемый модуль сжатия соответствует «нерелаксирующим» значениям. Расхождение значений релаксирующего и нерелаксирующего модулей сжатия свидетельствует о наличии активационных процессов и о размытых превращениях в стеклах [26].

При сбросе давления оба стекла ведут себя упруго вплоть до 3 ГПа. Модуль сжатия при этом соответствует нерелаксирующим значениям, производные по давлению при обратном ходе по давлению для обоих стекол почти такие же, как на начальном участке нагружения:  $dB/dP = 5$ . При давлениях ниже 3 ГПа для стекол  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$  начинается более интенсивное изменение модуля сжатия, связанное с процессами релаксации при обратном превращении. Релаксация имеет место при самых низких давлениях вплоть до атмосферного. Заметим, что в области от 3 до 8 ГПа значения модуля сжатия для стекол  $\text{GeSe}_2$  при обратном ходе заметно превышают соответствующие значения модуля после изобарических релаксаций на этапе подъема давления (см. рис. 3а). Это свидетельствует о существенных различиях структуры ближнего порядка и плотности стекол на прямом и обратном ходах в этом интервале давлений.

На рис. 3а представлены для сравнения результаты ультразвуковых измерений нерелаксирующего модуля сжатия [9]. Данные при прямом ходе взяты непосредственно из работы [9]. Данные при снижении давления получены с использованием значений скоростей звука из [9] и плотности, измеренной в

настоящей работе. Видно, что при обратном ходе ультразвуковые данные неплохо согласуются с результатами наших измерений в упругой области при снижении давления от 8 до 3 ГПа. В то же время ультразвуковые измерения дают заведомо заниженные (в 2–4 раза!) значения модуля сжатия при прямом ходе, что, вероятно, связано с сильной негидростатичностью твердой среды, передающей давление, которая всегда более существенна при подъеме давления. Все барические зависимости как при росте, так и при снижении давления являются плавными. Вывод, сделанный в работе [9], об «изломе» упругих модулей при 4 ГПа, очевидно, связан с малым числом экспериментальных точек и значительной ошибкой измерений. Завышенные значения барических производных модулей, полученные в работе [22], по-видимому, связаны с очень малым интервалом давлений, при которых проводились измерения (до 0.1 ГПа).

На рис. 4 представлены барические зависимости объема нестехиометрических стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  и  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$ . Данные для разных образцов совпадают с точностью 0.2%. На вставке к рис. 4а представлено увеличенное изображение всех кривых при максимальных давлениях. Для сравнения также приведены данные предыдущих измерений плотности стекол близкого состава  $\text{GeSe}_4$  оптическим методом. Полученные зависимости не аппроксимируются простыми уравнениями состояния. В частности, для стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  уравнение состояния хорошо описывается уравнением Мурнагана лишь до 1 ГПа



**Рис. 4.** Барические зависимости объема от давления для стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  (а) и  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$  (б) при увеличении и уменьшении давления. В точках, отмеченных стрелками, исследовалась кинетика уплотнения стекол при фиксированном давлении. На рис. 4а квадраты и кружки — данные оптических измерений объема [6] соответственно при увеличении и уменьшении давления (показана половина экспериментальных точек); сплошная линия получена подгонкой начального (0–2.5 ГПа) участка зависимостей  $V(P)$  уравнением Мурнагана; на вставке показана область вблизи максимального давления

( $B = 11$  ГПа,  $dB/dP = 6.7$ ). Гистерезис между прямым и обратным ходом для обоих нестехиометрических стекол гораздо меньше, чем для стехиометрических (около 2% для  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  и 1.5% для  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$ ). После сброса давления остаточное уплотнение в  $a\text{-Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  составляет около 1.5%, а для  $a\text{-Ge}_8\text{Se}_{92}$  с экспериментальной точностью остаточное уплотнение отсутствует.

Для обоих стекол нестехиометрического состава проводились исследования релаксации объема при фиксированном давлении (рис. 5). Оказалось, что слабая логарифмическая релаксация в этих стеклах имеет место, начиная с достаточно малых давлений. Резкого порогового «включения» интенсивной релаксации, как в стеклах  $\text{GeSe}_2$ , для обогащенных селеном стекол не наблюдается. В то же время для стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  наблюдается слабо выраженный максимум скорости релаксации при давлениях вблизи 4.5 ГПа, а для стекол  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$  скорость релаксации при давлениях свыше 2 ГПа почти постоянна. В целом релаксация в данных стеклах выражена значительно слабее, чем в стеклах  $\text{GeSe}_2$ , особенно в промежуточной области давлений 3–6 ГПа. Сравнение скоростей релаксации под давлением для разных стекол показано на рис. 6.

На рис. 7 представлены барические зависимости эффективных модулей сжатия нестехиометрических стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  и  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$ . В начальной области сжатия модуль сжатия  $a\text{-Ge}_{17}\text{Se}_8$  равен

$B = 11$  ГПа, производная модуля по давлению  $dB/dP = 6.5$ . Для  $a\text{-Ge}_8\text{Se}_{92}$  имеем  $B = 11.5$  ГПа,  $dB/dP = 5$ . Интересно, что состав, близкий к «ненапряженному жесткому» состоянию, имеет самый малый по величине модуль сжатия и самую большую производную по давлению. Оценки для стекла  $\text{GeSe}_4$ , сделанные в работе [6], также дают малое значение модуля сжатия и большое значение его производной:  $B = 10.4$  ГПа,  $dB/dP = 6$ . Области линейного роста модулей сжатия обоих стекол не превышают 1.5–2 ГПа. Наряду с данными по релаксации этих стекол можно предположить, что область почти упругого поведения также соответствует начальному интервалу давлений до 1.5 ГПа.

При более высоких давлениях барическая производная модуля сжатия начинает уменьшаться, что, очевидно, связано с началом неупругих релаксационных процессов. Для стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  это уменьшение производной более ярко выражено и начинается при меньших давлениях. Заметные нерегулярности в значениях релаксирующего модуля для обоих стекол связаны с непостоянством скорости увеличения давления. Поведение модуля сжатия детально воспроизводит вариации скорости изменения давления в той области, где есть релаксации. Как и для стехиометрических стекол, после изобарических релаксаций эффективный модуль сжатия при дальнейшем росте давления уменьшается до релаксирующих значений, соответствующих кри-



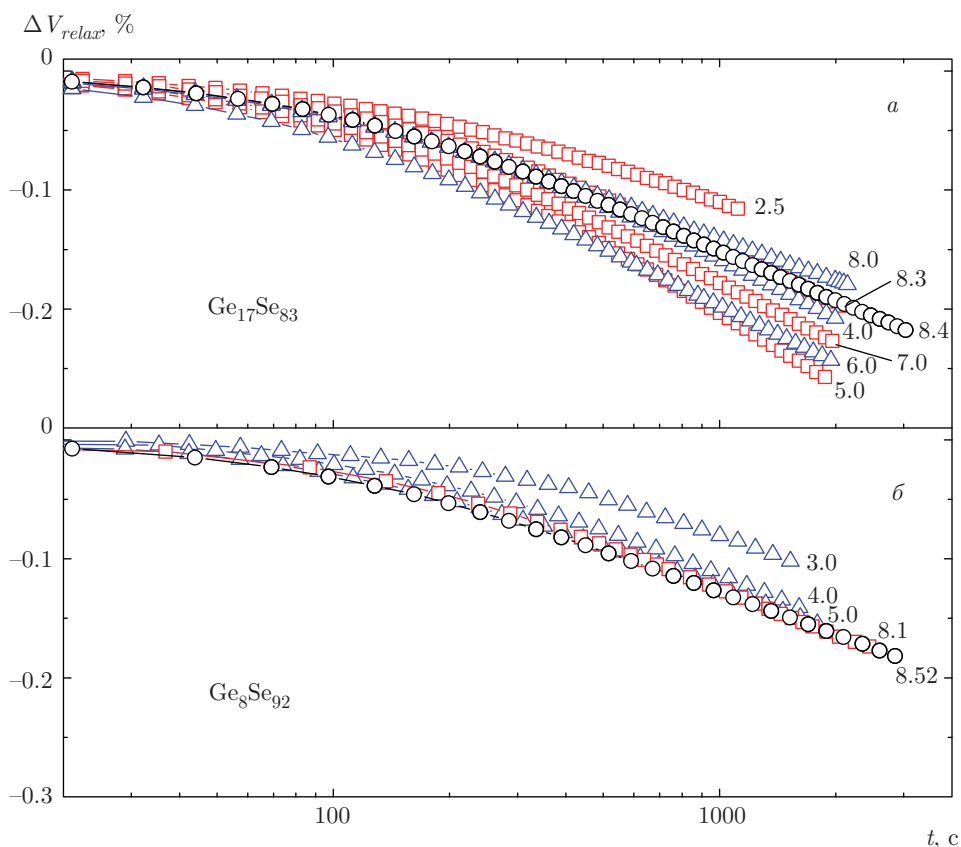


Рис. 5. Изменение объемов при релаксации стеклообразных  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  (а) и  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$  (б) при фиксированном давлении. Цифры около кривых соответствуют давлению в ГПа

вой с постоянной скоростью нагружения («потеря памяти» о предыстории). При сбросе давления оба стекла ведут себя почти упруго вплоть до давлений 2.5–3 ГПа. Модуль сжатия при этом соответствует нерелаксирующим значениям, производные по давлению на обратном ходе для обоих стекол составляют  $dB/dP = 5$ . При давлениях ниже 2.5 ГПа для стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  и  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$  начинается быстрое уменьшение модуля сжатия, очевидно, связанное с процессами релаксации при обратном превращении. В области от 2.5 до 8 ГПа значения модуля сжатия для стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  при обратном ходе практически совпадают с соответствующими значениями модуля после изобарических релаксаций на этапе подъема давления (см. рис. 6). Это, очевидно, свидетельствует об одинаковой структуре ближнего порядка данных стекол при прямом и обратном ходах. Для стекол  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$  модуль сжатия на обратном ходе также почти совпадает с модулем после релаксации при прямом ходе при давлениях 3 и 4 ГПа.

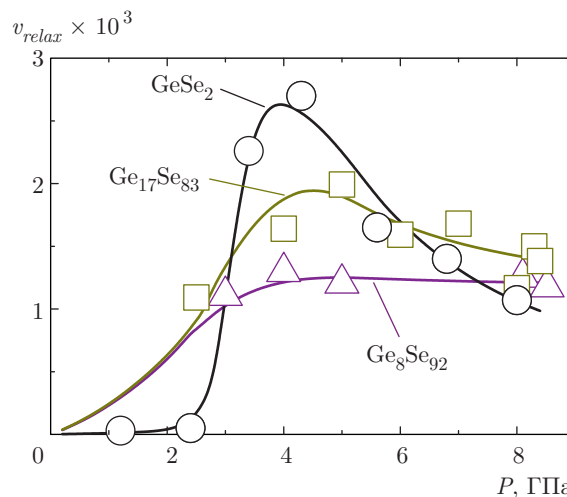


Рис. 6. Зависимости установившейся скорости релаксации  $v_{relax} = -d(V/V_0)/d(\lg t)$  от давления для стекол  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  и  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$  (соответственно круги, квадраты и треугольники). Скорость релаксации определялась на линейных участках временных зависимостей на рис. 2 и 5

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Чисто феноменологический анализ результатов работы (пока без привязки к структурным данным из литературы) позволяет различить два процесса. Первый — «низкобарьерный» — в чистом виде наблюдается в стекле  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$ . Он выражается в обратимой, но запаздывающей (релаксирующей) подстройке объема к текущему значению давления. Второй — «высокобарьерный» — наиболее явно проявляется в стеклах стехиометрического состава. Он выражается в необратимых изменениях объема и в «двухстадийности» процесса сжатия. На языке «кристаллических прототипов» он соответствует необратимому фазовому переходу между стеклами, структура которых близка к структуре кристаллических фаз низкого и высокого давлений. Однозначная идентификация указанных процессов в терминах структурных изменений затруднена из-за значительных разногласий и противоречий, имеющих в литературе. Тем не менее полученные результаты дают основания полагать, что низкобарьерный процесс соответствует обратимым изменениям ближнего и промежуточного порядков структуры (и, соответственно координационных чисел), но не затрагивает топологии связности структурных элементов аморфной сетки. По сути, это взаимосогласованные диффузионные смещения атомов на расстояния менее межатомного, не связанные с разрывом и «переключением» ковалентных связей. Высокобарьерный процесс связан с перестройкой топологии сетки. Это — разрыв связности структурных элементов сетки (тетраэдров  $\text{GeSe}_4$ ) по ребрам и переключение соответствующих ковалентных связей к связности структурных тетраэдров по вершинам. Перестройка топологии, разумеется, обязана сопровождаться диффузионным низкобарьерным процессом.

Полученные результаты, наряду с имеющимися литературными данными по структурным изменениям, позволяют сделать ряд выводов об особенностях поведения стекол  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$  при сжатии. При давлениях до 2.5–3 ГПа наблюдается упругое поведение. Никаких существенных структурных изменений, в том числе изменений типа связности тетраэдров (как структурных единиц) и изменений координационного числа, при этом, по-видимому, не происходит. В этом интервале давлений наблюдается смягчение модулей, причем не только модуля сдвига [9], но и модуля сжатия, что приводит к нарастанию неустойчивости аморфной сетки. Данная неустойчивость, по-видимому, связана со смягчением локальных упругих констант для структурных

единиц, представляющих объединенные вдоль ребер тетраэдры. Предположение о том, что изменение типа связности тетраэдров от «общего ребра» к «общей вершине» для стекол  $\text{GeSe}_2$  происходит до 3 ГПа [2], сделанное на основе рамановских данных [7], по-видимому, неверно.

Интенсивные процессы релаксации для стекол  $\text{GeSe}_2$  в интервале давлений 3–5 ГПа обусловлены, очевидно, структурными изменениями, главным образом сменой типа связности тетраэдров от «общего ребра» к «общей вершине». Заметим, что этот интервал давлений соответствует области стабильности кристаллических фаз  $\text{GeSe}_2$  II и  $\text{GeS}_2$  II, также основанных на тетраэдрических структурных элементах с общей вершиной [12]. Одновременно начинаются «ломка» ряда тетраэдров и плавный рост координационного числа, продолжающиеся вплоть до максимальных давлений. Как и для оксидных стекол, наблюдается логарифмическая кинетика, связанная с широким спектром времен релаксации. По данным дифракционных исследований [2] заметное увеличение координационного числа (числа соседей в первой координационной сфере) для  $\alpha\text{-GeSe}_2$  наблюдается уже при 3.9 ГПа. Вплоть до максимальных давлений 8.5 ГПа стекла  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeS}_2$  остаются диэлектриками, и наблюдаемое упругое смягчение стекол никак не связано с их металлизацией. При сбросе давления повышенная координация в обоих стеклах сохраняется вплоть до 3 ГПа, там же наблюдается упругое поведение. В интервале давлений от 3 ГПа до атмосферного для обоих стекол наблюдается обратное превращение, связанное, очевидно, с почти полным возвратом координационных чисел к исходным значениям. Остаточное уплотнение связано с модификацией промежуточного порядка и с частичной необратимостью изменения типа связности тетраэдров.

Для стекол нестехиометрического состава размытое превращение наблюдается в очень широкой области давлений. Релаксационные процессы также происходят практически при всех давлениях, но имеют слабую интенсивность. Можно предположить, что в обоих стеклах в данной области давлений не происходит существенного изменения среднего координационного числа, и превращение обусловлено, главным образом, изменениями в дальних координационных сферах и деградацией промежуточного порядка. Данные изменения практически полностью обратимы после сброса давления. Полученные результаты хорошо согласуются с данными структурных исследований для стекол  $\text{GeSe}_4$  [6]. Вместе с тем для стекол состава  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  име-

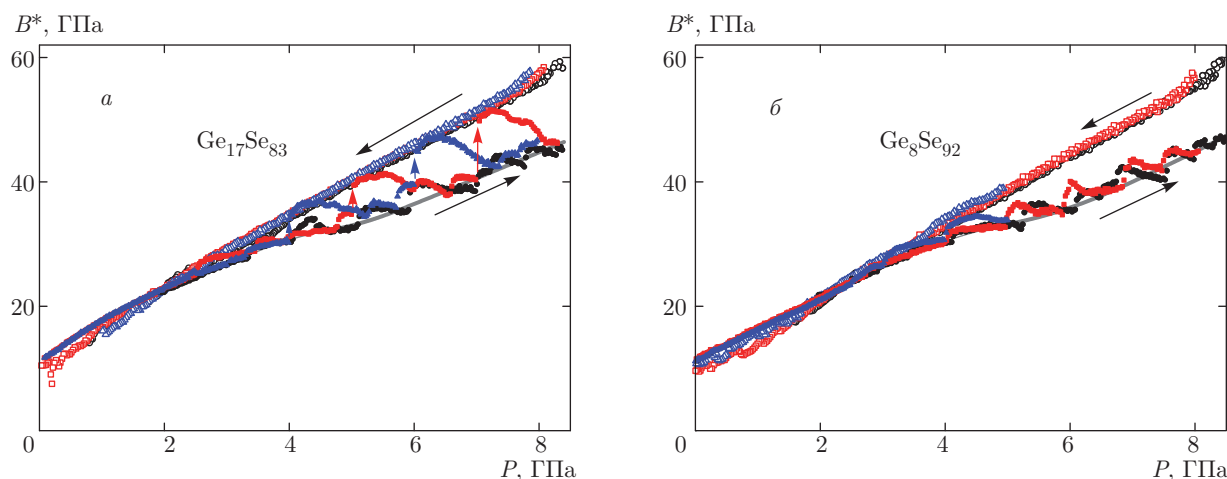


Рис. 7. Эффективные модули сжатия стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  (а) и  $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$  (б), полученные из исходных данных  $V(P)$  при увеличении и уменьшении давления. Серая линия проведена для наглядности

ются небольшое остаточное уплотнение и слабый максимум скорости релаксации при 4–5 ГПа. Можно предположить, что для этих стекол изменяется тип связности тетраэдров в определенных участках аморфной сетки, хотя это существенно менее выражено, чем для стехиометрических стекол. Определенная немонотонность зависимости от состава величины модуля сжатия и его производной, по-видимому, связана с существованием «окна обратимости» вблизи состава  $\text{GeSe}_4$ .

Таким образом, прецизионные измерения объема под давлением в гидростатических условиях позволили установить основные черты превращений в стеклообразных халькогенидах германия. В стеклах стехиометрического состава имеются достаточно четко выраженные интервалы давлений: до 1.5 ГПа — нормальное упругое поведение; от 1.5 до 3 ГПа — упругое поведение, при котором прекращается рост упругих модулей и начинается их убывание; от 3 до 5 ГПа — неупругое поведение, по-видимому, связанное со сменой типа связности тетраэдров (как структурных единиц) и началом роста координационного числа (ломка тетраэдров); от 5 до 8 ГПа — также неупругое поведение, связанное с продолжением роста координационного числа. Размытое превращение в данных стеклах частично обратимо. Для стекол нестехиометрического состава размытое превращение и неупругое поведение наблюдаются при давлениях выше 1–2 ГПа и связаны с изменениями в дальних координационных сферах. Данные превращения почти полностью обратимы. Для стекол  $\text{Ge}_{17}\text{Se}_{83}$  наблюдаются аномалии в значениях модуля сжатия и его производной, связан-

ные, по-видимому, с существованием концентрационной зоны «окна обратимости» в стеклах. Размытые превращения во всех стеклах имеют логарифмическую кинетику. Заметим, что все превращения в стеклах, как прямые, так и обратные, являются плавными, хотя для стехиометрических стекол аномально высокая скорость прямого превращения наблюдается в достаточно узком интервале давлений 3.5–4.5 ГПа.

Таким образом, халькогенидные стекла при сжатии демонстрируют как универсальные для всех стекол черты (упругое смягчение перед превращением, размытость превращений, логарифмическая релаксация, потеря «памяти» о предыстории после изобарических выдержек, остаточное уплотнение стекол после сброса давления), так и специфические особенности, связанные с деталями структуры халькогенидных стекол и возможностью существования «неправильных» гомополярных связей. К таким особенностям можно отнести одновременное существование нескольких механизмов структурной модификации и аномальное поведение стекол с составом вблизи «окна обратимости».

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-22-00093).

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, and D. L. Price, *J. Non-Cryst. Sol.* **125**, 168 (1990).

2. Q. Mei, C. J. Benmore, R. T. Hart et al., *Phys. Rev. B* **74**, 014203 (2006).
3. P. S. Salmon and A. Zeidler, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 133201 (2015).
4. P. S. Salmon and I. Petri, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S1509 (2003).
5. P. Vashishta, R. K. Kalia, and I. Ebbsjö, *Phys. Rev. B* **39**, 6034 (1989).
6. L. B. Skinner, C. J. Benmore, S. Antao et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 2212 (2012).
7. F. Wang, S. Mamedov, P. Boolchand et al., *Phys. Rev. B* **71**, 174201 (2005).
8. S. Hosokawa, I. Oh, M. Sakurai et al., *Phys. Rev. B* **84**, 014201 (2011).
9. S. M. Antao, C. J. Benmore, B. Li et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 115501 (2008).
10. A. Zeidler, J. W. E. Drewitt, P. S. Salmon et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 47217 (2009).
11. V. Vaccari, G. Garbarino, J. Aquilanti et al., *Phys. Rev. B* **81**, 014205 (2010).
12. Л. Ф. Куликова, Л. М. Литягина, И. П. Зибров и др., *Неорганич. матер.* **50**, 829 (2014).
13. V. V. Brazhkin, E. Vychkov, and M. V. Kondrin, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 506 (2014).
14. M. Durandurdu and D. A. Drabold, *Phys. Rev. B* **65**, 104208 (2002).
15. M. Durandurdu, *Phys. Rev. B* **79**, 205202 (2009).
16. S. Asokan, M. V. N. Prasad, G. Parthasarathy, and E. S. R. Gopal, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 808 (1989).
17. P. W. Bridgman, *J. Wash. Acad. Sci.* **38**, 3873 (1948).
18. C. Sanloup, E. Gregoryanz, O. Degtyareva, and M. Hanfland, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 075701 (2008).
19. K. H. Smith, E. Shero, A. Chizmeshya, and G. H. Wolf, *J. Chem. Phys.* **102**, 6851 (1995).
20. G. Shen, N. Sata, M. Newville et al., *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1411 (2002).
21. T. Sato and N. Funamori, *Rev. Sci. Instr.* **79**(7), 0739 (2008).
22. R. Ota, T. Yamate, N. Soga, and M. Kunugi, *J. Non.-Cryst. Sol.* **29**, 67 (1978).
23. O. B. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, *High Press. Res.* **10**, 523 (1992).
24. O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 999 (1998).
25. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 035702 (2008).
26. В. В. Бражкин, О. Б. Циок, Ё. Катаяма, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 285 (2009).
27. K. Trachenko, V. V. Brazhkin, O. B. Tsiok et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 135502 (2007).
28. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, *High Press. Res.* **24**, 371 (2004).
29. J. Schroeder, T. G. Bilodeau, and X. S. Zhao, *High Press. Res.* **4**, 531 (1990).