

# ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЖИМАЕМОСТИ И РЕЛАКСАЦИИ СТЕКОЛ $g\text{-As}_2\text{S}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДО 8.6 ГПа

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

<sup>a</sup> *Институт физики высоких давлений Российской академии наук  
108840, Троицк, Москва, Россия*

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

<sup>c</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии  
198504, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 23 октября 2019 г.,  
после переработки 23 октября 2019 г.  
Принята к публикации 5 ноября 2019 г.

Проведены прецизионные исследования объема стекол  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  при высоких гидростатических давлениях до 8.6 ГПа при комнатной температуре. Упругое поведение стекол при сжатии наблюдается лишь при давлениях до 1.5 ГПа, после чего начинается размытое превращение и неупругая релаксация плотности (логарифмическая по времени). На начальном участке модуль объемного сжатия  $B = 13.5 \pm 0.15$  ГПа, его производная по давлению  $dB/dP = 6.2 \pm 0.2$ . При дальнейшем увеличении давления скорость релаксации проходит через максимум в районе 4 ГПа, что сопровождается выполаживанием релаксирующего модуля сжатия, и далее уменьшается, оставаясь заметной вплоть до максимальных давлений. При снижении давления неупругое поведение и обратное превращение наблюдаются при давлениях ниже 4 ГПа. После сброса давления стекла  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  имели остаточное уплотнение около 3% и существенно отличающиеся от исходных оптические свойства. Плотность стекол при нормальных условиях релаксирует к квазиравновесным значениям за несколько месяцев. Изучена кинетика изменения рамановских спектров и края оптического поглощения при релаксации стекол при нормальном давлении. Данные по сжимаемости стекол и сравнительные рамановские исследования исходных и уплотненных стекол показывают, что при давлениях до 9 ГПа происходит сильный рост химического беспорядка в стекле, тогда как существенного изменения координационного числа не наблюдается.

DOI: 10.31857/S0044451020040112

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Стекла на основе  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  являются наиболее детально исследованными и наиболее широко используемыми среди халькогенидных материалов. Образование стекла при охлаждении расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  впервые описано еще в 1870 г. [1]. Подробно свойства стекла были изучены в работе [2]. Стекла на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$  активно используются благодаря их высокой прозрачности в среднем ИК-диапазоне, аномальным фотоупругим свойствам и т. д. [3, 4]. Сульфидные

и селенидные полуторные халькогениды  $\text{As}_2\text{X}_3$  обладают слоистой структурой, в которой двумерные слои образованы кольцами  $\text{As}_6\text{X}_6$  и каждый атом мышьяка принадлежит трем соседним кольцам. Похожая двумерная структура сохраняется в стекле, однако единственный тип колец в кристаллах заменяется их широким распределением [5].

В жидком и стеклообразном состояниях  $\text{As}_2\text{S}_3$  ближний и промежуточный порядок в значительной степени сохраняется таким же, как для кристаллической модификации (орпимент), что приводит к близкой электронной структуре [6, 7]. Однако в отличие от кристалла в стекле атомные слои сильно изгибаются и сшиваются друг с другом, образуя непрерывную сетку. Заметим, что именно стекло  $g\text{-}$

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

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

$\text{As}_2\text{S}_3$  послужило прототипом для знаменитой заха-риасеновской модели сетки стекла [8]. Химический беспорядок в  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  (отношение числа гомополярных связей к общему числу связей) не превышает 3–5 %, что существенно меньше, чем у  $g\text{-As}_2\text{Se}_3$  и  $g\text{-As}_2\text{Te}_3$  [3, 9].

Поведение при сжатии  $\text{As}_2\text{S}_3$  в кристаллическом, стеклообразном и жидком состояниях было предметом нескольких работ. Уникально плотная упаковка слоев в кристаллической структуре орпимента приводит к высокой стабильности этой модификации при сжатии, до 10 ГПа никаких фазовых превращений при комнатной температуре не наблюдается. Вместе с тем взаимодействие между слоями сильно возрастает при сжатии, и оптическая щель уменьшается от 2.7 до 1.6 эВ при сжатии 10 ГПа [10].

В работе [11] было предсказано, что фазовый переход, сопровождаемый металлизацией, как в кристаллическом состоянии  $\text{As}_2\text{S}_3$ , так и в стеклообразном должен иметь место при давлениях свыше 35–40 ГПа. Вместе с тем, недавно нами было установлено, что при высоких температурах (свыше 800 К) уже при давлениях выше 6 ГПа кристаллическая модификация  $\text{As}_2\text{S}_3$  распадается на смесь модификаций с «неправильной» стехиометрией  $\text{AsS}_2$  и  $\text{AsS}$  [12]. Недавние исследования орпимента  $\text{As}_2\text{S}_3$  при комнатной температуре до сверхвысоких давлений 46 ГПа [13] указывают на отсутствие фазовых превращений во всем диапазоне давлений лишь с возможным слабым структурным искажением при давлении 25 ГПа и плавной металлизацией при давлении 42 ГПа.

Поведение стекла  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  под давлением изучалось во многих работах [6, 11, 14–18]. Оптическая щель в стекле  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  ведет себя аналогично поведению кристалла, уменьшаясь от 2.5 эВ до 1.5 эВ при сжатии до 8.6 ГПа [15]. Ультразвуковые исследования упругих модулей  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  выполнены при давлениях до 2 ГПа [11]. Согласно [11] начальный модуль сжатия  $g\text{-As}_2\text{S}_3$   $B_0 = 12.84$  ГПа, производная модуля по давлению  $B'_P = 7.5$ . Заметим, что данные по модулям Юнга и сдвига [2] дают более высокое значение модуля сжатия  $B_0 = 13.7$  ГПа. Рамановские исследования стекол  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  до давлений 10 ГПа [18] указывают на нано-расслоение (увеличение химического беспорядка в стекле). Наряду с основными полосами возбуждений, связанными с колебаниями пирамидальных групп  $\text{AsS}_3$ , появляются полосы колебаний, которые можно отнести к группам  $\text{As}_4\text{S}_4$ . После сброса давления оставались небольшие необратимые изменения в рамановских спектрах. Детальное исследование ИК-спектров до давлений

57 ГПа [6] позволило установить, что закрытие оптической щели и появление металлической проводимости происходит при давлениях примерно 45 ГПа. Чуть позднее было проведено исследование  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  методом EXAFS вплоть до очень высоких давлений 60 ГПа [16]. Был обнаружен аномальный рост межчастичного расстояния As–S в широком диапазоне давлений от 15 ГПа до 50 ГПа. Данный рост, очевидно, связан с ростом координационного числа. Более плотная модификация стекла при давлениях свыше 50 ГПа, по-видимому является металлом. Наконец, ближний и промежуточный порядок в стекле  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  под давлением примерно до 6.5 ГПа были изучены методами *ab initio* компьютерного моделирования [17]. Установлен рост числа оборванных связей и увеличение числа «неправильных» соседей As–As.

Расплав  $\text{As}_2\text{S}_3$  под давлением изучался в двух работах [19, 20]. Установлено, что при сжатии до 8 ГПа наблюдается рекордное падение вязкости расплава вдоль кривой плавления на четыре порядка величины. При давлениях свыше 6 ГПа наблюдаются заметный рост координационного числа и переход расплава в полуметаллическое состояние. Сделано предположение о нанорасслоении расплава при этих давлениях с образованием областей на масштабах двух координационных сфер с «неправильной» стехиометрией  $\text{AsS}$  и  $\text{AsS}_2$ . Это же расслоение, но уже на макромасштабах, как говорилось выше, наблюдается при  $P > 6$  ГПа при кристаллизации расплава в смесь двух модификаций [12].

Недавно мы провели цикл исследований сжимаемости и процессов релаксации для стеклообразного селена [21, 22], для халькогенидных стекол на основе германия [23, 24] и стеклообразного теллурида мышьяка, для которого также был детально изучен процесс металлизации [9, 25]. Обнаружен ряд ярких и неожиданных эффектов.

Цель настоящей работы заключалась в прецизионном исследовании сжимаемости и процессов релаксации (как при сжатии, так и после сброса давления при нормальных условиях) в «архетипическом» халькогенидном стекле  $g\text{-As}_2\text{S}_3$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Исходные стекла получали из элементарных веществ As (99.9999 %); 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

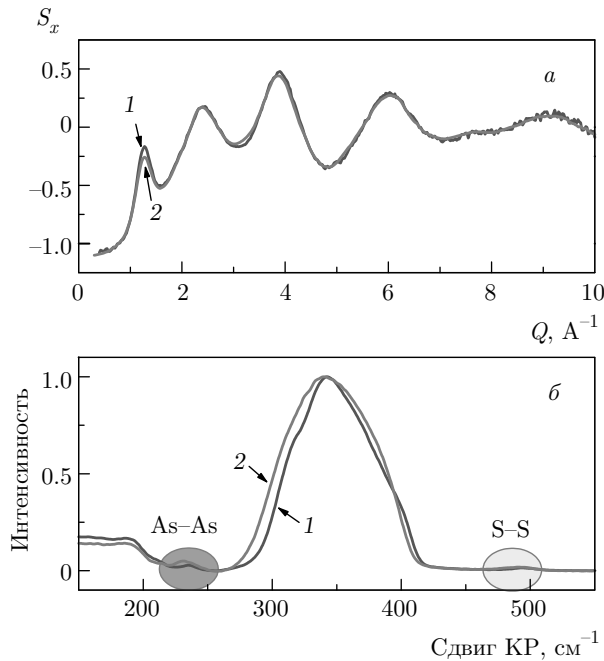


Рис. 1. Структурные факторы (а) и рамановские спектры (б) образцов  $\text{As}_2\text{S}_3$  до (1) и после (2) воздействия высокого давления

течение 6 ч при температуре  $600^\circ\text{C}$ , после чего происходила закалка в воду.

Сравнительные структурные и рамановские исследования проводились для двух групп стекол при нормальных условиях: «закаленные» — исходные стекла после закалки из расплава; «после высокого давления» — образцы после экспериментов с максимальным давлением 8.6 ГПа.

Спектры комбинационного рассеяния измерялись на спектрометре с микроскопом Sentera (Bruker) при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 785 нм. Хотя длина волны лазера соответствует области прозрачности образца, тем не менее, мощность лазера при измерениях была снижена до 1 мВт. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu). Показатель преломления определялся по расфокусировке изображения при помещении образца между изображением и объективом микроскопа в соответствие с выражением  $n = (1 - t/d)^{-1}$ , где  $d$  — толщина плоскопараллельной пластинки образца,  $t$  — изменение фокусного расстояния. Измерения проводили на длине волны 1.2 мкм с помощью ИК-микроскопа МИК-1.

Исходные образцы стекол, полученные закалкой из расплава, имели плотность  $3.18 \text{ г/см}^3$ . В процессе подготовки к экспериментам при высоком давлении (приклеивания тензодатчиков с «горячей» по-

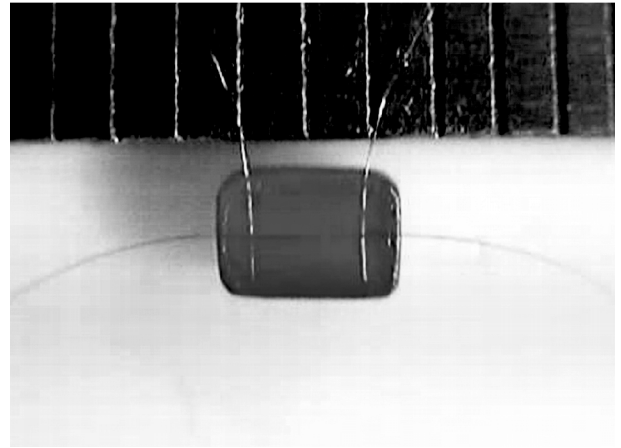


Рис. 2. Образец стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$  с наклеенным тензодатчиком



Рис. 3. Образец (калибровочный) для эксперимента и манганиновый манометр в ампуле с гидростатической средой

лимеризацией клея при  $T = 155^\circ\text{C}$  в течение 7 ч) образцы стекла релаксировали к «более равносному» состоянию, снимались внутренние напряжения и плотность возрастала до  $3.19 \text{ г/см}^3$ . Все образцы стекол — как исходные, так и после экспериментов при высоких давлениях — имели типичную для стекол структуру и не содержали примеси кристаллической фазы (см. рис. 1). Образцы для измерений под давлением представляли собой параллелепипеды со сглаженными ребрами. При исследовании сжимаемости и процессов релаксации использовались образцы размерами  $3 \times 2 \times 1.7 \text{ мм}^3$  (см. рис. 2).

Эксперименты при высоком давлении проводились в аппарате типа Торойд [26] с диаметром центральной лунки 15 мм. Измерения объема стеклооб-

разных образцов в условиях гидростатического давления осуществлялись с помощью тензометрической методики [27] (см. рис. 3). Абсолютная точность измерения объема для данной методики составляет 0.2 %, чувствительность измерений —  $10^{-3}$  %. Большим достоинством метода является очень малое время (0.2 с), требуемое для измерения. В результате, можно получить подробную информацию о поведении объема образца под давлением. Кроме того, данный метод позволяет исследовать кинетику изменения объема под давлением в широком диапазоне времен  $10^{-10}$ – $10^7$  с. 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. Ранее данная методика успешно применялась для исследования как оксидных, так и халькогенидных стекол (см., например, [9, 21–25, 28, 29]).

В качестве передающей давление среды использовалась смесь метанол–этанол 4:1, имеющая предел гидростатичности около 10 ГПа. Давление измерялось манганиновым датчиком, калиброванным по переходам в висмуте (2.54 ГПа и 7.7 ГПа). Воспроизводимость шкалы давлений во всех экспериментах (возможность сравнивать данные разных экспериментов при одном и том же давлении) была на уровне 3 МПа.

Измерения объема производились при непрерывном изменении давления со скоростью 0.07–0.12 ГПа/мин при увеличении и 0.03–0.05 ГПа/мин при уменьшении давления. Для построения барических зависимостей точки прореживались — выбирались данные с шагом по давлению в 0.025 ГПа, что позволяет получить практически сплошную кривую, не требующую интерполяции.

При исследовании кинетики уплотнения стекол при фиксированном давлении давление в процессе измерения поддерживалось постоянным с точностью  $\pm 2$  МПа. При исследовании кинетики релаксации при нормальном давлении использовались как тензометрическая методика, так и измерение рамановских спектров.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Барические зависимости объема стекол g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> для трех разных образцов представлены на рис. 4.

Кривая сжатия стекол g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> не аппроксимируется единым простым уравнением состояния, упругое поведение наблюдается лишь до давлений

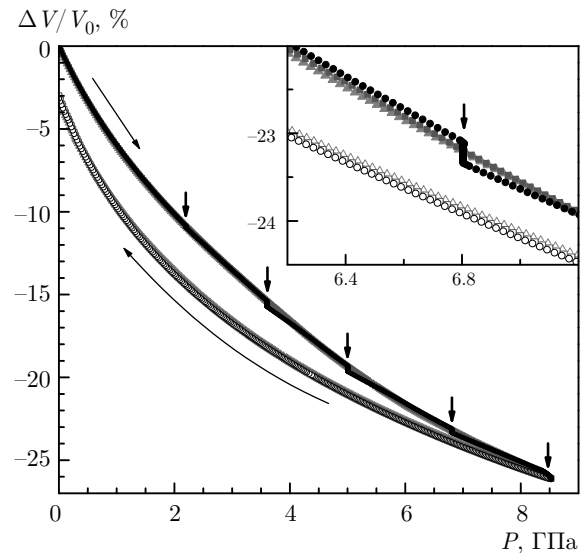
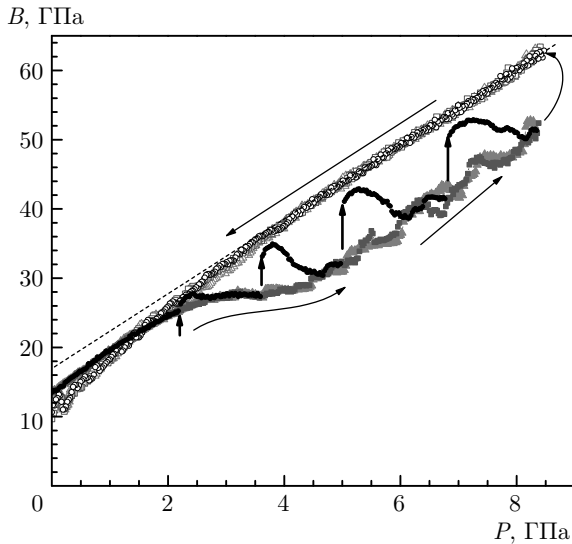


Рис. 4. Сжимаемость стекла As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при увеличении (темные символы) и уменьшении (светлые символы) давления. Показаны результаты трех экспериментов. (Цвета и символы, обозначающие различные эксперименты, на всех рисунках одинаковые.) В одном из экспериментов исследовалась кинетика уплотнения стекла при фиксированном давлении в точках, отмеченных стрелками. Выдержка при максимальном давлении была в нем около 20 ч, в двух других — менее часа. На вставке представлена область высокого давления в увеличенном масштабе

1.3–1.5 ГПа. Гистерезис по давлению между кривыми сжатия и разгрузки по сравнению с другими халькогенидными стеклами невелик, остаточное уплотнение составляет около 3 %, при этом объем релаксирует к исходным значениям при нормальных условиях за несколько месяцев. Для демонстрации точности измерений на вставке к рис. 4 показаны участки барических зависимостей объема стекол вблизи давлений 6–7 ГПа. На одном из образцов проводились релаксационные измерения при нескольких фиксированных давлениях. Видно, что барические зависимости для всех трех образцов совпадают с высокой точностью (порядка 0.1 %) и что кривая сжатия после изобарической релаксации при дальнейшем росте давления асимптотически сливается с кривой сжатия, для которой релаксационные измерения не проводились.

Высокая чувствительность тензометрического метода позволяет получить эффективные объемные модули сжатия стекол прямым дифференцированием по точкам без дополнительной обработки. На рис. 5 представлены модули сжатия для стекол g-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в зависимости от давления. Линейный рост объемного модуля сжатия с давлением наблюдается



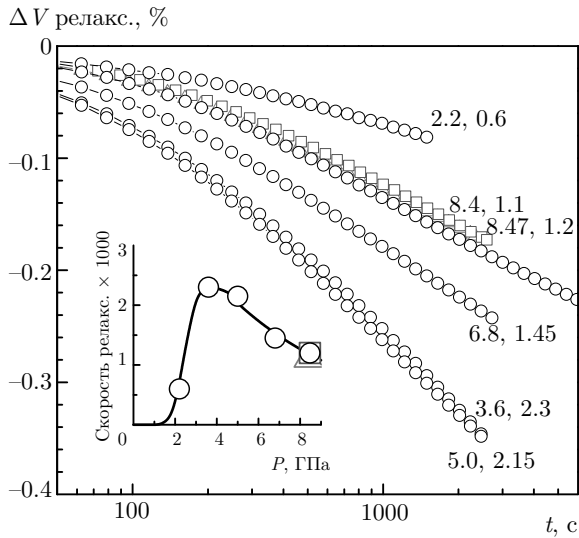
**Рис. 5.** Эффективные модули объемного сжатия стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученные из исходных данных  $V(P)$  как  $B = -V dP/dV$  при увеличении (темные символы) и уменьшении (светлые символы) давления. Жирные стрелки обозначают выдержки при постоянном давлении (см. рис. 4). Штриховая линия подчеркивает нелинейность барической зависимости объемного модуля при уменьшении давления

до 1.2 ГПа. На начальном участке модуль сжатия  $B = 13.5 \pm 0.15$  ГПа, его производная по давлению —  $dB/dP = 6.2 \pm 0.2$ . Данное значение заметно выше, чем величина, полученная в ультразвуковых измерениях (12.9 ГПа) [11], и немного ниже, чем оценка из данных по модулю Юнга (13.7 ГПа) [2]. Объемный модуль сжатия для стекол  $\text{g-As}_2\text{S}_3$  хорошо ложится на общую зависимость для стекл-аналогов: для  $\text{g-As}_2\text{Se}_3$  —  $B = 14.5$  ГПа, [14], для  $\text{g-As}_2\text{Te}_3$  —  $B = 15.8$  ГПа [25]. При дальнейшем увеличении давления наблюдаются уменьшение производной  $dB/dP$  и переход к почти нулевой производной в диапазоне 2.5–4 ГПа. Смягчение эффективного модуля сжатия стекол  $\text{g-As}_2\text{S}_3$  при давлениях 2.5–4 ГПа во многом аналогично поведению стекол  $\text{g-GeSe}_2$  и  $\text{g-As}_2\text{Te}_3$  [9, 23–25]. Такое поведение модуля обусловлено интенсивной релаксацией объема, плавно начинающейся выше 1.5 ГПа и продолжающейся до самых высоких давлений. Модуль сжатия в этой области соответствует релаксирующим значениям. Расхождение значений релаксирующего и отрелаксированного модулей сжатия свидетельствует о наличии активационных процессов и о размытых превращениях в стеклах (см. обсуждение в работе [29]). После длительных изобарических релаксаций эффективный модуль сжатия при дальнейшем росте давления сначала соответствует высоким отрелаксированным

значениям, а затем уменьшается до эффективных релаксирующих значений, соответствующих кривой с постоянной скоростью нагружения (значения модуля «забывают» о предыстории) (см. рис. 5). Небольшие нерегулярности в значениях релаксирующего модуля воспроизводят вариации скорости изменения давления в той области, где есть релаксация.

При сбросе давления стекла ведут себя упруго вплоть до 4 ГПа, модуль сжатия при этом соответствует отрелаксированным значениям. Барическая производная отрелаксированного модуля сжатия при снижении давления  $dB/dP = 5.4$ . Значения модуля сжатия для стекол  $\text{g-As}_2\text{S}_3$  при сбросе давления близки к соответствующим значениям модуля после изобарических релаксаций на этапе подъема давления (см. рис. 5), что свидетельствует об одинаковой структуре ближнего порядка данных стекол на этапах роста и снижения давления. При более низких давлениях начинается более интенсивное уменьшение эффективного модуля сжатия, связанное с процессами релаксации при обратном превращении, которое не завершается вплоть до атмосферного давления.

При давлениях свыше 2 ГПа для стекол  $\text{g-As}_2\text{S}_3$  наблюдается заметная зависимость объема от времени при фиксированном давлении (релаксация) (рис. 6), при этом изменение объема на больших временах пропорционально логарифму времени. Отклонение от логарифмической зависимости на начальном участке 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. Скорость релаксации имеет максимум при 3.5–4.5 ГПа (см. вставку на рис. 6). По абсолютным значениям максимальная интенсивность релаксации близка к соответствующим максимальным значениям для стекол  $\text{g-As}_2\text{Te}_3$ , а также для стекол  $\text{g-GeSe}_2$ , для которых наблюдается смена типа связности структурных тетраэдров от «общего ребра» к «общей вершине» и переходу к легко сжимаемой сетке в узком интервале давлений [23,34]. Интенсивные процессы релаксации в стеклах  $\text{g-As}_2\text{S}_3$  при давлениях 3.5–4.5 ГПа также, по-видимому, связаны со сменой типа связности пирамид от «общего ребра» к «общей вершине» и одновременным ростом числа «неправильных» соседей. В стеклах  $\text{g-As}_2\text{S}_3$  аналогично стеклам  $\text{g-As}_2\text{Te}_3$  релаксационные процессы и смягчение эффективного модуля сжатия начинаются практически одновременно при давлениях выше 1.5 ГПа.



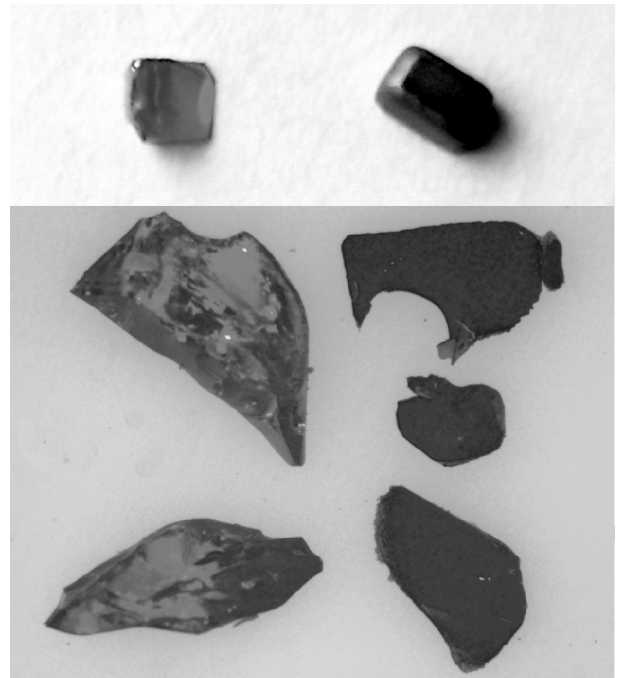
**Рис. 6.** Релаксация объема стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$  при фиксированном давлении. Цифры около кривых соответствуют давлению экспозиции в ГПа и установившемуся наклону. На выдержке при максимальном давлении величина давления медленно дрейфовала, релаксационные зависимости были получены проектированием экспериментальных  $V(P, t)$  данных на вертикаль  $P = \text{const}$  вдоль релаксированного наклона  $dV/dP$ . На выдержках при промежуточных значениях давления величина давления поддерживалась постоянной с точностью 20–30 бар. На вставке представлена зависимость установившейся скорости релаксации от давления, которая определялась как  $-d(V/V_0)/d(\lg t)$  на линейном участке временных зависимостей

После сброса давления стекла  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  имели остаточное уплотнение около 3% и существенно отличающиеся от исходных оптические свойства (см. рис. 7 и текст ниже).

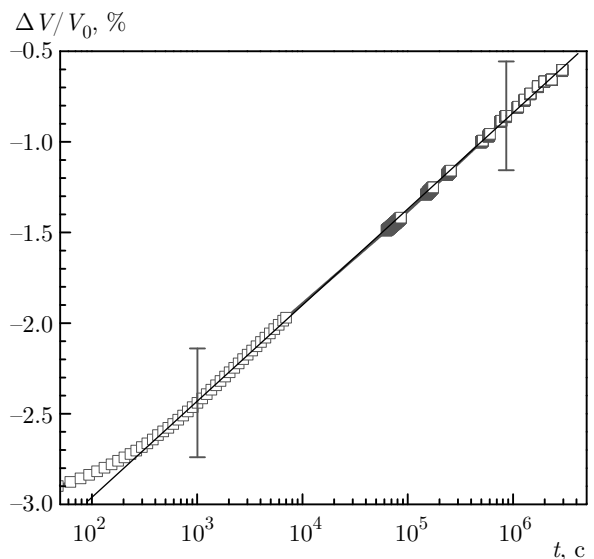
Долговременная выдержка при нормальном давлении сопровождается логарифмической релаксацией объема и возвращением плотности практически к исходному состоянию (см. рис. 8). Интересно, что логарифмическая релаксация плотности наблюдается в большом диапазоне времен с возможной тенденцией к насыщению лишь при временах свыше  $10^7$  с.

Как видно на рис. 7, образец после снятия давления характеризовался сильным потемнением — сдвигом края фундаментального поглощения в ИК-область спектра. Этот сдвиг согласно спектрам поглощения, представленным на рис. 9, составлял около 100 нм (около 0.34 эВ).

Сдвиг края поглощения сопровождается изменением структуры ближнего порядка стекла. На рис. 10 приведены спектры рамановского рассеяния исходного образца стекла до давления и после сня-



**Рис. 7.** Образцы стекла  $g\text{-As}_2\text{S}_3$ : исходные (слева) и после обработки давлением (справа). Сверху крупные заготовки размером несколько мм, снизу мелкие осколки размером 0.1–0.3 мм



**Рис. 8.** Релаксация объема одного из образцов стекла  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  после снятия давления. Обозначенная для двух точек погрешность 0.3% соответствует возможной систематической ошибке измерений

тия давления (для корректного сравнения спектров была вычтена базовая линия и проведена нормировка по основному пику в области  $340 \text{ см}^{-1}$ ). Нумерация кривых соответствует нумерации, указанной в подписи к рис. 9.

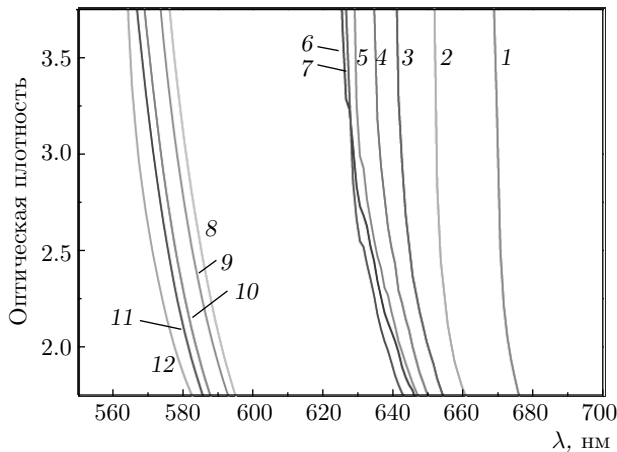


Рис. 9. Спектры поглощения  $g\text{-As}_2\text{S}_3$ . После снятия давления — кривая 1; выдержка при комнатной температуре после снятия давления в течение 3, 7, 14, 25, 35 и 63 дней — соответственно кривые 2–7; выдержка при комнатной температуре в течение 103 дней с последующей выдержкой при  $T = 140^\circ\text{C}$  в течение 1, 2, 5, 10 ч — соответственно кривые 8–11; исходный образец — кривая 12

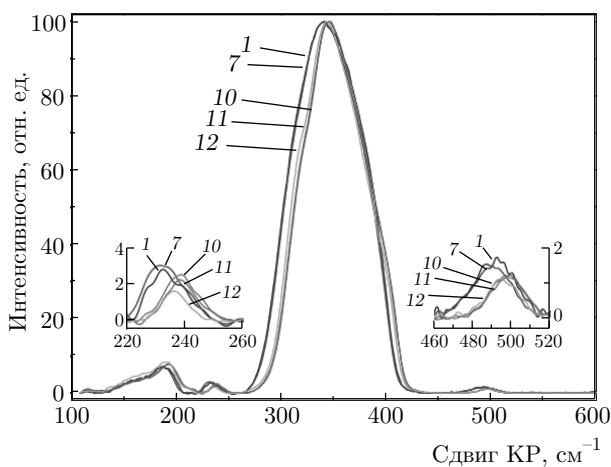


Рис. 10. Спектры рамановского рассеяния  $g\text{-As}_2\text{S}_3$ . После снятия давления — кривая 1; выдержка при комнатной температуре после снятия давления в течение 63 дней — кривая 7; выдержка при комнатной температуре в течение 103 дней с последующей выдержкой при  $T = 140^\circ\text{C}$  в течение 5, 10 ч — соответственно кривые 10, 11; исходный образец — кривая 12. На вставках приведены фрагменты спектров в области  $235$  и  $490\text{ см}^{-1}$  в увеличенном масштабе

По сравнению с исходным образцом стекло после снятия давления характеризуется уширенным основным пиком в области  $340\text{ см}^{-1}$ , обусловленным в основном полносимметричными колебаниями пирамидальной структурной единицы  $\text{As-S}_{3/2}$  [30], а

также повышенной интенсивностью в области колебаний нестехиометрических связей  $\text{As-As}$  ( $235\text{ см}^{-1}$  [31]) и  $\text{S-S}$  ( $490\text{ см}^{-1}$  [31]). Повышенное содержание гомосвязей в образце после снятия давления свидетельствует о диспропорционировании соединения  $\text{As}_2\text{S}_3$  в стеклообразном состоянии под действием давления в  $8.6\text{ ГПа}$ . Диспропорционированию способствует близость энергии гетеросвязи и усредненной энергии гомосвязей. Энергия связей  $\text{As-As}$  и  $\text{S-S}$  составляет соответственно  $146\text{ кДж/моль}$  и  $226\text{ кДж/моль}$  [32], таким образом, энергия усредненной гомосвязи равна  $186\text{ кДж/моль}$ . Энергию связи  $\text{As-S}$  оценим с помощью соотношения, предложенного Полингом [33]:

$$E_{A-B} = (E_{A-A}E_{B-B})^{1/2} + 96(X_A - X_B)^2,$$

где  $E$  — соответствующие энергии связей,  $X$  — электроотрицательность атомов, которая для  $\text{As}$  и  $\text{S}$  равна соответственно  $2.18$  и  $2.58$ . Таким образом, для связи  $\text{As-S}$  мы получаем значение  $197\text{ кДж/моль}$ , что близко к приведенному значению усредненной энергии гомосвязи.

Выдержка образца после снятия давления при комнатной температуре приводит к постепенному сдвигу края фундаментального поглощения в коротковолновую область спектра. Через месяц этот процесс релаксации практически прекращается (см. рис. 9). При этом рамановский спектр не претерпевает кардинальных изменений (см. рис. 10). Можно рассмотреть положение края фундаментального поглощения в качестве релаксирующего свойства, тогда [34]

$$(y(t) - y(\infty))/(y(0) - y(\infty)) = \exp(-t/\tau)^\beta,$$

где  $y(0)$ ,  $y(t)$ ,  $y(\infty)$  — положение края поглощения в начальный момент (образец после снятия давления), в момент времени  $t$  и при выходе процесса релаксации на насыщение (выдержка 63 дня при комнатной температуре) соответственно,  $\tau$  — время релаксации,  $\beta$  — фактор Кольрауша, учитывающий наличие спектра времен релаксации ( $0 < \beta \leq 1$ ). В результате расчета были получены следующие значения:  $\tau = 7$  дней,  $\beta = 0.76$ . Таким образом, мы имеем медленный процесс с широким распределением времен релаксации, не затрагивающий химическую структуру стекла.

В результате мы получаем стекло со стабильными во времени свойствами, причем оптические свойства очень существенно отличаются от свойств исходного (до обработки давлением)  $g\text{-As}_2\text{S}_3$ . Край поглощения сдвинут в длинноволновую область спектра на  $60\text{ нм}$ , показатель преломления составляет

2.57 на длине волны 1.2 мкм, что намного выше, чем для исходного стекла (2.33). Структура стекла характеризуется повышенным содержанием нестехиометрических связей. Все перечисленное выше по характеру и величине изменений напоминает фотоструктурные превращения (максимальные изменения  $\Delta E = 0.1-0.3$  эВ,  $D_n = 0.1-0.3$ ), которые являются характерным явлением для халькогенидных стекол и в первую очередь для  $g\text{-As}_2\text{S}_3$ . Индуцированное светом фотопотемнение стирается отжигом при температурах близких к температуре размягчения. Для  $g\text{-As}_2\text{S}_3$   $T_g$  составляет по разным данным от 170 °С до 190 °С [35]. Для того чтобы проследить процесс возвращения стекла в исходное состояние, для отжига мы выбрали температуру, соответствующую началу структурной релаксации при нагреве закаленного  $g\text{-As}_2\text{S}_3$ , которая была определена дилатометрически и составляла 140 °С. Первый же час отжига привел к резкому просветлению образца (см. рис. 9). Через два часа отжига показатель преломления уменьшился до 2.40. Через 5 ч отжига избыточная интенсивность пика, соответствующего связям S–S на спектрах комбинационного рассеяния (КР), по сравнению с исходным образцом исчезла, а пика, соответствующего связям As–As, резко уменьшилась (рис. 10).

Таким образом, основные эффекты релаксации и неупругого уплотнения при сжатии стекла  $g\text{-As}_2\text{S}_3$  связаны с ростом химического беспорядка практически без увеличения координационного числа. Этот вывод подтверждает предположение о нанорасслоении в расплаве при высоких давлениях [20] и хорошо согласуется с данными для распада кристаллической модификации при высоких давлениях и температурах ( $\text{As}_2\text{S}_3 = \text{AsS}_2 + \text{AsS}$  [12]). Существенный рост координационного числа, по-видимому начинается при более высоких давлениях 12–15 ГПа в соответствии с данными EXAFS [16]. Напомним, что в стеклах  $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ , где, напротив, исходно имеется очень сильный химический беспорядок, количество «неправильных» связей уменьшается при сжатии [9, 25]. Следовательно, при высоких давлениях степень химического беспорядка в халькогенидных стеклах определяется не только и не столько степенью ионности, сколько изменением термодинамических и кинетических параметров при сжатии.

Фотоструктурные превращения, хотя были открыты относительно недавно, нашли широкое применение за счет возможности управления областью пропускания и показателем преломления материалов ИК-оптики [36]. Особенно это становится актуальным с быстрым развитием волоконной ИК-опти-

ки. В связи со сказанным выше, обнаруженный в данной работе эффект имеет интересные перспективы практического использования.

Таким образом, прецизионные измерения объема под давлением в гидростатических условиях позволили установить основные черты превращений в стеклах  $g\text{-As}_2\text{S}_3$ . Имеются следующие интервалы давлений: до 1.5 ГПа — «нормальное» упругое поведение; от 1.5 до 3 ГПа — начало неупругого поведения; от 3 до 5 ГПа — полиморфное превращение, сопровождаемое выполаживанием эффективного модуля сжатия и интенсивной логарифмической релаксацией плотности; 5 — 8.6 ГПа — неупругое поведение с умеренной релаксацией. Размытое превращение в данных стеклах, по-видимому, связано с сильным ростом химического беспорядка и обратимо лишь частично. Оптические свойства исходных стекол и уплотненных стекол после воздействия давления сильно различаются между собой, что связано, главным образом, с химическим беспорядком. Обнаруженный эффект имеет перспективы практического использования.

**Благодарности.** Авторы признательны А. В. Гулютину за помощь в проведении измерений плотности.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00111).

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Schultz-Sellack, Ann. Phys. Chem. **139**, 182 (1870).
2. F. V. Glaze et al., J. Res. Nat. Bureau of Standards **59**, 83 (1957).
3. А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*, Мир, Москва (1986).
4. O. Podrazky et al. Proc. of SPIE **9450**, B1 (2015).
5. S. I. Simdyankin, S. R. Elliott, Z. Hajnal, T. A. Niehaus, and Th. Frauenheim, Phys. Rev. B **69**, 144202 (2004).
6. V. V. Struzhkin, A. F. Goncharov, R. Caracas et al., Phys. Rev. B **77**, 165133 (2008).
7. O. Uemura, Y. Sagara, D. Muno et al., J. Non-Cryst. Sol. **30**, 155 (1978).
8. W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).



9. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O. B. Tsiok, *Phys. Rev. B* **95**, 054205 (2017).
10. R. Zallen, *High Press. Res.* **24**(1), 117 (2004).
11. D. Gerlich, E. Litov, and O. L. Andersen, *Phys. Rev. B* **20**, 2529 (1979).
12. N. B. Bolotina, V. V. Brazhkin, T. I. Dyuzheva, Y. Katayama, L. F. Kulikova, L. M. Lityagina, and N. A. Nikolaev, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 608 (2013).
13. K. Liu et al., *Materials* **12**, 784 (2019).
14. G. Parthasarathy and E. S. R. Gopal, *Bull. Mat. Sci.* **7**, 271 (1985).
15. B. A. Weinstein, R. Zallen, and M. L. Slade, *J. Non-Cryst. Sol.* **35&36**, 1255 (1980).
16. M. Vaccari et al., *J. Chem. Phys.* **131**, 224502 (2009).
17. F. Shimojo, K. Hoshino, and Y. Zempo, *J. Non-Cryst. Sol.* **312-314**, 388 (2002).
18. K. S. Andrikopoulos et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **352**, 4594 (2006).
19. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. V. Kondrin et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 145701 (2008).
20. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. V. Kondrin et al., *Phys. Rev. B* **82**, 146202 (2010).
21. V. V. Brazhkin and O. B. Tsiok, *Phys. Rev. B* **96**, 134111 (2017).
22. О. Б. Циок, В. В. Бражкин, *ЖЭТФ* **154**, 1217 (2018).
23. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O. B. Tsiok, *Phys. Chem. B* **120**, 358 (2016).
24. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, *ЖЭТФ* **150**, 356 (2016).
25. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, *ЖЭТФ* **152**, 530 (2017).
26. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, *High Press. Res.* **24**, 371 (2004).
27. О. Б. Циок, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, *High Press. Res.* **10**, 523 (1992).
28. О. Б. Циок, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 999 (1998).
29. В. В. Бражкин, О. Б. Циок, Й. Катаяма, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 285 (2009).
30. G. Lucovsky, *Phys. Rev. B* **6**, 1480 (1971).
31. M. Frumar, Z. Polák, and Z. Černošek, *J. Non-Cryst. Sol.* **256&257**, 105 (1999).
32. T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed., Butterworths, London (1958).
33. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca (1960).
34. G. Williams and D. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
35. Г. З. Виноградова, *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах*, Наука, Москва (1984).
36. K. Richardson, T. Cardinal, M. Richardson, A. Schulte, and S. Seal, in *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, ed. by A. V. Kolobov, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003), p. 383.