

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ  
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
Проект РФФИ # 08-02-00014

## Структурные изменения и аномальное поведение вязкости в сетчатых халькогенидных и оксидных расплавах под давлением

В. В. Бражкин<sup>1)</sup>\*, И. Катаяма<sup>2)</sup>◇, М. Канзаки<sup>2)</sup>▽, М. В. Кондрин\*, А. Г. Ляпин\*

\*Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Россия

◇ Japan atomic energy agency (JAEA), SPring-8, 1-1-1 Kuoto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo, 679-5143, Japan

▽ Institute for study of the earth interior, Okayama university, Yamada 827, Misasa, Tottori 682-0193, Japan

Поступила в редакцию 7 июня 2011 г.

Известно, что ряд расплавов при сжатии испытывает структурные фазовые превращения. В настоящем обзоре представлены данные о структурных изменениях при высоких давлениях в сетчатых халькогенидных ( $\text{AsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) и оксидных ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) расплавах. Одним из фундаментальных физических свойств жидкости является вязкость. Для различных расплавов она варьируется в чрезвычайно широких пределах. Структурные изменения в расплавах вызывают соответствующие изменения всех физических свойств, в том числе и вязкости. В обзоре представлены результаты измерений вязкости ряда расплавов при высоких давлениях и температурах радиографическим методом. Обнаружены изменения вязкости на несколько порядков величины при изменении давления на несколько ГПа. Проанализирован механизм диффузии в сетчатых расплавах при различных давлениях. Предсказание поведения вязкости различных расплавов при сверхвысоких давлениях имеет большое значение для физики стеклования, геофизики и материаловедения.

**Введение.** Еще несколько десятилетий назад явление фазовых переходов в изотропных жидкостях практически не рассматривалось в научной литературе, за исключением редких теоретических работ [1]. Однако в 90-х годах прошлого века наступил настоящий бум в исследованиях превращений в расплавах. Существенные изменения структуры и свойств были обнаружены в расплавах элементарных веществ (P, Se, S, Bi и др.), оксидов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  и др.), галогенидов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AgI}$ , и др.) [2–13]. Превращения в простых изотропных жидкостях обычно размыты по давлению и температуре, хотя имеются и примеры резких переходов 1-го рода [6]. Анализ различных сценариев превращений в неупорядоченных средах [14] показывает, что резкие фазовые переходы в жидкостях, как правило, реализуются в тех случаях, когда в веществе происходит существенная перестройка ближнего порядка и типа эффективного межчастичного потенциала.

Халькогенидные вещества являются привлекательными в плане поиска фазовых превращений и в твердом, и в жидком состояниях, поскольку тип связи в данном классе веществ существенно изменяется в экспериментально доступном диапазоне статических давлений  $\sim 10$  ГПа. В настоящем обзоре представлены результаты по *in situ* исследованиям структуры и вязкости при высоких давлениях и температурах халькогенидных расплавов  $\text{AsS}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Среди жидких оксидов расплав  $\text{B}_2\text{O}_3$  является привлекательным для исследований при высоких давлениях. Оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  в кристаллическом и стеклообразном состояниях испытывает структурные превращения с увеличением координации бора до 4 [15]. При нормальном давлении расплав  $\text{B}_2\text{O}_3$  является архетипичной сетчатой жидкостью с огромной вязкостью ( $> 3000$  Па·с). Данную жидкость невозможно закристаллизовать даже при медленном охлаждении. Исследование жидкого оксида бора под давлением очень важно для физики фазовых переходов и геофизики.

Вязкость расплавов для различных классов веществ варьируется в чрезвычайно широких преде-

<sup>1)</sup> e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

<sup>2)</sup> Y. Katayama, M. Kanzaki.

лах: от  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  Па·с для жидких инертных газов и простых молекулярных жидкостей при температурах выше температуры плавления до  $10^{12}$  Па·с для супервязких расплавов вблизи порога стеклования. Большинство металлических и ионных расплавов вблизи температуры плавления  $T_m$  имеет низкие значения вязкости,  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  Па·с, хотя некоторые многокомпонентные металлические расплавы имеют вязкость 0.1–1 Па·с. При быстром охлаждении таких расплавов образуются металлические стекла. Большинство ковалентных и сложных молекулярных органических жидкостей имеет высокие значения вязкости, от 1 до  $10^7$  Па·с.

Поведение вязкости жидкостей при изменении температуры и давления очень важно прежде всего для описания явления стеклования при сжатии [16]. Предсказание вязкости оксидных и металлических расплавов также очень важно для геофизики и физики планет, поскольку вязкость соответствующих жидкостей определяет тепло и массоперенос в недрах планет, а также генезис и эволюцию магнитного поля планет. Знание вязкости расплавов важно и для физического материаловедения, поскольку в случае низкой вязкости жидкости, охлаждая расплав, можно выращивать крупные монокристаллы, а в случае вязких расплавов можно получать стекла.

В том случае, когда эффективный межчастичный потенциал в расплаве не меняется существенно при изменении давления и температуры, качественное поведение вязкости жидкости нетрудно предсказать. Вязкость убывает с ростом температуры, возрастает при изотермическом сжатии и, как правило, слабо меняется вдоль кривой плавления [17, 18]. В то же время очевидно, что структурные превращения в жидкости и соответствующие изменения эффективного межчастичного взаимодействия могут привести к необычному поведению вязкости при изменении температуры и давления. Многие оксидные ковалентные расплавы, например жидкие  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , при сжатии испытывают структурные превращения, сопровождаемые ростом координационного числа и ослаблением степени ковалентности [11, 19, 20]. Ряд полупроводниковых расплавов, например Se, Te и S, при сжатии переходит в металлическое состояние с изменениями типа связи и структуры ближнего порядка [2]. Многие молекулярные жидкости, такие, например, как  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$  и другие, под давлением испытывают полимеризацию с образованием ковалентной сетки и кардинальным изменением межчастичного взаимодействия между атомами различных молекул [21–23]. Жидкий фосфор при сжатии испытывает

резкий фазовый переход первого рода, сопровождаемый одновременно и полимеризацией, и металлизацией [6].

Известно не так много экспериментальных исследований вязкости расплавов, испытывающих структурные изменения и соответствующие модификации межчастичного взаимодействия. Здесь следует упомянуть немонотонные барические зависимости вязкости воды [17, 24], ряда силикатных расплавов [25–28], существенное падение вязкости с давлением в расплаве серы S [29] и  $\text{GeO}_2$  [30]. Экспериментальные исследования расплавов, испытывающих структурные превращения в мегабарном диапазоне давлений, сильно затруднены. В частности, это касается таких важных и интересных жидкостей, как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ . Такие халькогенидные расплавы, как AsS и  $\text{As}_2\text{S}_3$  и оксидный расплав  $\text{B}_2\text{O}_3$  могут служить в качестве модельных объектов, поскольку они испытывают фазовые превращения, включая полимеризацию, металлизацию и координационные изменения в первой сфере. Данные превращения происходят в относительно экспериментально доступном диапазоне давлений и температур ( $< 10$  ГПа;  $< 2000$  К). Расплав  $\text{As}_4\text{S}_4$  может служить в качестве прототипа для молекулярных неорганических жидкостей с замкнутыми квазисферическими молекулами. Расплавы  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  представляют собой архетипические сетчатые ковалентные жидкие халькогенид и оксид соответственно.

В настоящем обзоре мы представляем результаты по *in situ* исследованиям структуры и вязкости расплавов AsS,  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  при высоких давлениях.

**Методы.** *In situ* структурные исследования расплавов при высоких температурах и давлениях выполнялись методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции на самом мощном в мире синхротроне 3-го поколения SPring-8 (Япония) на станции BL14B1. В качестве исходных материалов использовались порошки стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$  (химическая чистота 99.9%, Alfa Aesar), кристаллический порошок синтезированного в лаборатории реальгара  $\text{As}_4\text{S}_4$  (химическая чистота 99.9%) и цилиндры из обезвоженного оксида бора. Термическая обработка стекла  $\text{B}_2\text{O}_3$  проводилась при  $T \sim 600$ – $700$  К в течение 20–40 ч, после чего образцы быстро (1 мин) помещались в камеру высокого давления. Для структурных исследований использовались образцы 1.5–2 мм диаметром и 0.7–1.2 мм высотой. Для создания высокого давления, до 10 ГПа, применялся кубический пресс. В качестве среды контейнеров высокого давления использовался спеченный спрессованный порошок аморфного бора со связкой из эпоксидной смолы.

Нагревание осуществлялось за счет пропускания переменного электрического тока через графитовый нагреватель. Структура расплавов исследовалась при температурах, на 30–100 К, превышающих температуру плавления. Контейнеры для образцов изготавливались из прессованного гексагонального нитрида бора, высокочистого графита или поваренной соли. Температура измерялась хромель-алюмелиевой, платина-родиевой или вольфрам-рениевой термопарой. Давление определялось по уравнению состояния NaCl и BN. Таблетки из спрессованной смеси NaCl–BN помещались вблизи образца. Кубический пресс не имеет водяного охлаждения. Поэтому для длительных (порядка часа) исследований при очень высоких температурах (2000 К) использовалась оригинальная сборка с многочисленными теплозащитными элементами из материалов с низкой теплопроводностью.

Спектры рентгеновского рассеяния регистрировались на 10 различных углах  $2\theta$  от  $3^\circ$  до  $20^\circ$ , что позволило с хорошей точностью восстановить структурный фактор расплавов во всем диапазоне давлений. Функции радиального распределения  $4\pi r^2 \rho(r)$  вычислялись из структурного фактора  $S(Q)$  с демпфирующей функцией, спадающей от 1 до 0 в интервале волновых векторов  $0-12 \text{ \AA}^{-1}$ .

Для измерения вязкости расплавов под давлением использовался метод рентгеновской радиографии в реальном времени с измерением скорости падающего в жидкости шара. При этом использовался двухступенчатый многоуансонный аппарат высокого давления, установленный на пучке BL04B1. Радиографические изображения получались с помощью высокоскоростной рентгеновской камеры (C4880-80-14A, Hamamatsu Photonics KK), совмещенной с флуоресцентным экраном с разрешением 7 мк и временем экспозиции 21 мс. Давление определялось по уравнениям состояния NaCl и MgO. Одновременно с радиографическими измерениями контролировалась структура веществ методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции при фиксированном угле  $2\theta = 5.5^\circ$ . Исходные материалы,  $\text{As}_4\text{S}_4$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$ , спрессовывались из порошков в цилиндры 1.5 мм диаметром и 2 мм высотой. Из-за высокой гигроскопичности  $\text{V}_2\text{O}_5$  цилиндры такого же размера вытаскивались из куска стекла. Шарики из Pt и Re с диаметрами в диапазоне от 70 до 180 мк использовались в качестве маркеров падения в расплавах. Шарики размещались внутри образцов вблизи верхней их части. При исследовании  $\text{As}_4\text{S}_4$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$ , как и ранее при исследовании Se, шарики покрывались пленкой аморфного углерода толщиной в 1–2 мк, чтобы избежать химической реакции металлических шариков с

расплавами. Радиографические наблюдения показали, что в большинстве экспериментов размер шариков не изменялся в процессе падения. Следовательно, химическое взаимодействие металла с расплавами практически отсутствовало. Вместе с тем расплав  $\text{As}_2\text{S}_3$  активно вступал в реакцию с платиной даже через углеродную пленку. Поэтому при исследовании вязкости данного расплава использовались шарики из рения.

Контейнер для образцов изготавливался из h-BN, нагреватель – из графита, электроды – из Mo. Температура измерялась вольфрам-рениевой термопарой W97% Re3% – W75% Re25%, спай которой был расположен непосредственно над контейнером с образцом. Температурные градиенты в расплаве составляли  $10-15 \text{ K}\cdot\text{мм}^{-1}$ , турбулентные потоки отсутствовали. Скорости падающих шариков вычислялись из данных радиографии. Величина вязкости  $\eta$  вычислялась из уравнения Стокса с поправками на влияние дна и боковых стенок [29]:

$$\eta = \frac{2gr_s^2(\rho_s - \rho_m)W}{9vE},$$

$$W = 1 - 2.104 \left(\frac{r_s}{r_c}\right)^3 - 0.95 \left(\frac{r_s}{r_c}\right)^5,$$

$$E = 1 + 3.3 \left(\frac{r_s}{r_c}\right),$$

где  $v$  – скорость падения маркера,  $g$  – гравитационная постоянная,  $\rho_s$  и  $\rho_m$  – плотности материала шарика и расплава соответственно,  $r_s$  и  $r_c$  – радиусы шарика и образца,  $h_c$  – высота падения шарика. Поправочные коэффициенты  $W$  и  $E$  составляли, соответственно, 0.7–0.85 и 1.2–1.5. Высота падения порядка 1 мм была достаточной для установления режима падения с постоянной скоростью. Плотность шариков оценивалась из уравнений состояния Pt и Re. Плотность расплавов оценивалась из их сжимаемости, измеренной при умеренных давлениях, и из данных по плотности соответствующих кристаллических фаз. Большая неопределенность в значениях плотности расплавов (10–30%) не приводила к большой ошибке в определении вязкости.

**Результаты и обсуждение. 1. Селен.** Исследование расплава селена не является непосредственной темой данного обзора. Однако именно на расплаве селена нами была отработана методика измерения вязкости под давлением радиографическим методом. Кроме того, селен был первым элементарным веществом, для расплава которого было обнаружено фазовое превращение под давлением [7]. Поэтому ниже

мы представим данные по изучению вязкости расплава Se под давлением, не касаясь деталей структурных исследований расплава.

Превращение в расплаве селена вблизи кривой плавления происходит примерно при 4 ГПа [7, 31] и сопровождается металлизацией и объемными изменениями 4–5% [7, 31–33]. До наших работ была известна лишь одна попытка измерить вязкость расплава селена под давлением до 0.4 ГПа [34]. Охлаждение расплава селена со скоростью  $10^2$  К/с приводит к образованию стекла лишь при давлениях ниже 1 ГПа. При более высоких давлениях наблюдается кристаллизация [35]. Это позволило сделать вывод о существенном падении вязкости жидкого селена под давлением.

На рис. 1 представлена  $P$ – $T$ -фазовая диаграмма Se с указанием условий, при которых производились

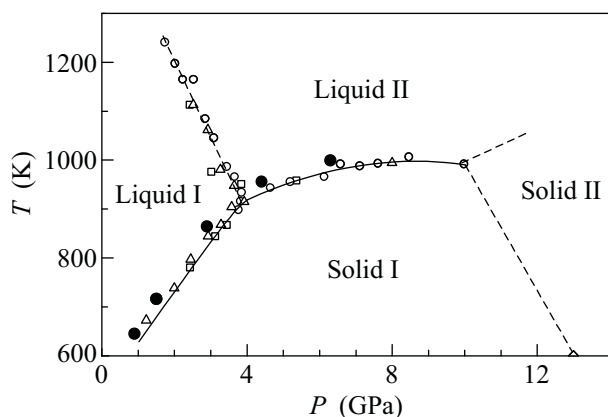


Рис. 1. Фазовая  $P$ – $T$ -диаграмма Se [7], на которой отмечены точки измерения вязкости (закрытые круги). Открытые символы соответствуют аномалиям электрического сопротивления, плотности и тепловыделения по данным [7]

измерения вязкости. Полученные результаты показаны на рис. 2. Вязкость расплава Se быстро падает вдоль кривой плавления, достигая значений 40 мПа·с при 3 ГПа. При металлизации расплава происходит дополнительное падение вязкости в несколько раз до значений 6–8 мПа·с. В металлическом состоянии вязкость слабо возрастает с давлением. По абсолютной величине вязкость металлического жидкого селена близка к значениям, типичным для жидких переходных металлов, и в несколько раз превышает значения, характерные для простых металлов.

Наблюдаемое падение вязкости с давлением в полупроводниковой жидкости связано с дефрагментацией длинных цепочек селена [36]. Дополнительное уменьшение вязкости при металлизации связано с

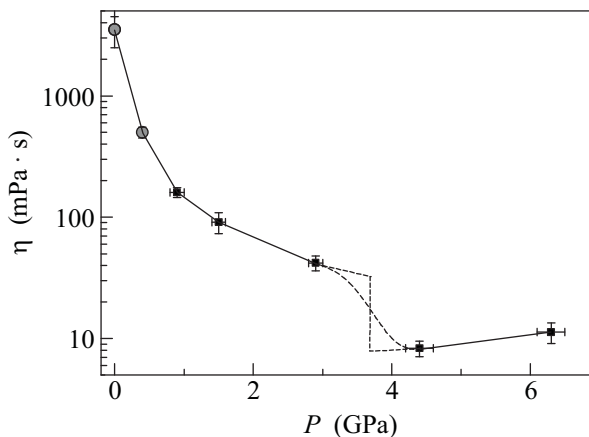


Рис. 2. Зависимость вязкости жидкого селена от давления вдоль кривой плавления. Квадраты соответствуют измерениям в данной работе ( $P$ – $T$ -точки отмечены на рис. 1), кружки – вязкость при атмосферном давлении и данные из работы [34]

изменением структуры ближнего порядка и изменением эффективного потенциала межчастичного взаимодействия. Суммарное падение вязкости при росте давления до 4 ГПа (в 500 раз) является рекордным среди расплавов элементарных веществ.

**2. Расплав  $As_4S_4$ .** В системе As–S при различных концентрациях реализуются как сетчатые ковалентные структуры с высокой вязкостью соответствующих расплавов и склонностью к стеклообразованию (вблизи состава  $As_2S_3$ ), так и псевдомолекулярные структуры, основанные на замкнутых молекулах  $As_4S_5$ ,  $As_4S_4$ ,  $As_4S_3$  и др. Минерал реальгар  $As_4S_4$  основывается именно на молекулярных группах  $As_4S_4$ . Эти же молекулы сохраняются и в расплаве. Ранее было предпринято всего несколько попыток исследования кристаллов  $As_4S_4$  под давлением [37, 38]. Структура и свойства расплава состава  $As_4S_4$  под давлением ранее никем не изучались. Вязкость жидкого  $As_4S_4$  при атмосферном давлении очень мала (около 0.003 Па·с) [39], стекла при охлаждении расплава не образуются.

На рис. 3 представлена  $P$ – $T$ -фазовая диаграмма AsS, соответствующая данным наших *in situ* структурных исследований. Большинство структурных данных были получены в циклах нагрева–охлаждения при почти постоянном давлении.

Структурные данные, полученные для расплава AsS под давлением, представлены на рис. 4 и 5. При сжатии жидкого реальгара  $As_4S_4$  наблюдается существенное уменьшение амплитуды пре-пика структурного фактора при  $k = (1.2–1.4) \text{ \AA}^{-1}$ . Данное уменьшение соответствует разрушению проме-

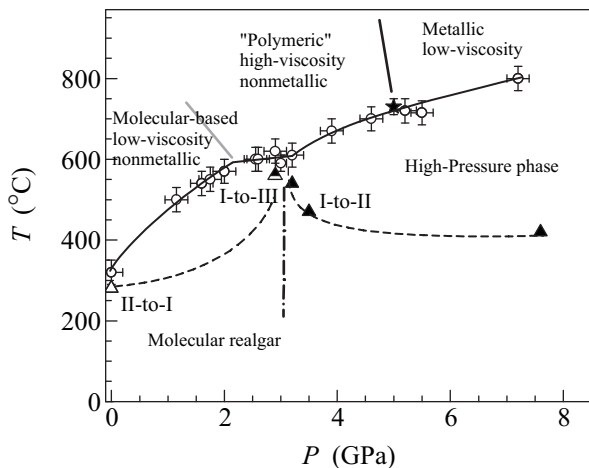


Рис. 3. Фазовая  $P$ – $T$ -диаграмма AsS в кристаллическом и жидком состояниях. Открытые кружки соответствуют экспериментальным точкам плавления, тонкая линия – аппроксимация кривой плавления, толстые линии разделяют различные состояния жидкости, треугольники – экспериментальные точки фазовых переходов между кристаллическими фазами, пунктиры – аппроксимации кинетических линий фазовых переходов I→II (справа) и II→I (слева), штрих-пунктир – аппроксимация линии равновесия I–II, и звездочка – точка металлизации расплава

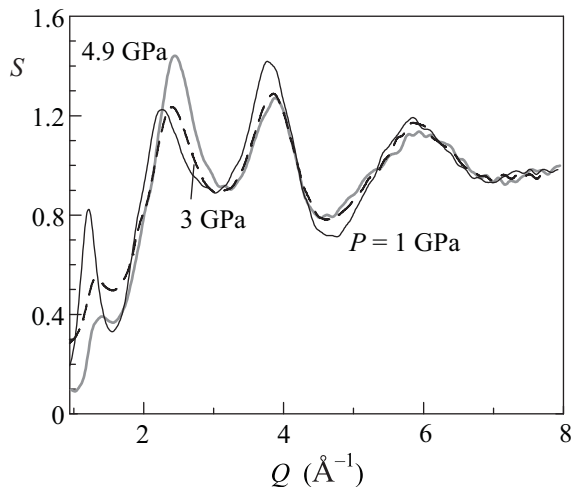


Рис. 4. Типичные структурные факторы жидкого AsS в состоянии молекулярной жидкости (1 ГПа), полимерной жидкости (3 ГПа) и металлической жидкости (4.9 ГПа). Структурные измерения проводились при температурах, превышающих точку плавления примерно на 70 К

жучочного порядка в жидкости под давлением, что является достаточно общим явлением. При давлении  $P \approx (1.6–2.2)$  ГПа имеет место изменение структуры ближнего порядка: относительная интенсивность второго максимума структурного фактора при  $k \sim (3.5–3.8) \text{ \AA}^{-1}$  заметно уменьшается по сравне-

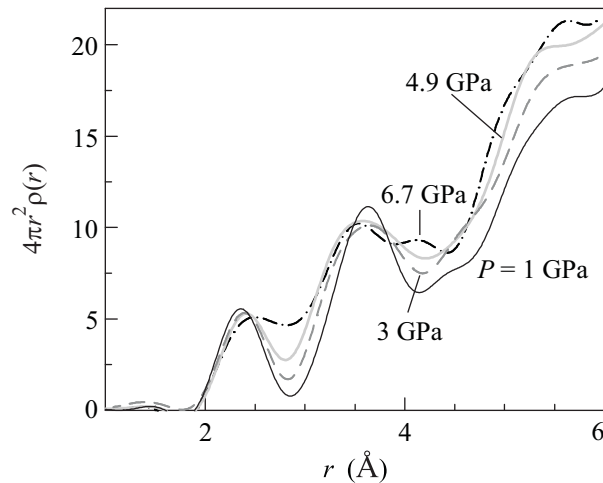


Рис. 5. Функции радиального распределения атомной плотности жидкого AsS при различных давлениях, соответствующие состояниям на рис. 4

нию с первым максимумом при  $k \sim (2.2–2.5) \text{ \AA}^{-1}$ . При давлениях 2.2–3.5 ГПа структурный фактор расплава AsS становится похожим на структурный фактор сетчатого ковалентного расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  при нормальном давлении. На кривой плавления при давлении  $\approx 2$  ГПа имеется изменение наклона, связанное, по-видимому, с уплотнением расплава. Можно предположить, что при  $P \approx 2$  ГПа расплав переходит из квазимолекулярного в ковалентное полимеризованное состояние.

Еще одно качественное изменение структуры ближнего порядка расплава имеет место при давлениях  $P \sim (4.6–4.8)$  ГПа. При этом происходит дополнительное уменьшение интенсивности второго пика структурного фактора по сравнению с первым и третьим ( $k \sim (5.2–6) \text{ \AA}^{-1}$ ) (рис. 4). Таким образом, расплав AsS представляет собой уникальный пример жидкости, в которой при различных давлениях реализуется 3 разных состояния: молекулярная жидкость при  $P < 1.5$  ГПа; полимеризованная ковалентная жидкость при  $2.2 \text{ ГПа} < P < 4.5 \text{ ГПа}$ ; металлическая жидкость при  $P > 5$  ГПа (рис. 3).

На рис. 5 показаны функции радиального распределения для различных жидких модификаций AsS. Увеличение давления вызывает сдвиг в большую сторону ближайшего межатомного расстояния и появление дополнительных соседей между первой и второй координационными сферами. Заметный рост координационного числа в первой сфере при  $P > 5$  ГПа связан с возникновением большого числа “неправильных” пар As–As.

Наличие двух и более последовательных превращений в жидкостях и стеклах, по-видимому, является достаточно общим явлением. В частности, в квар-

цевом стекле  $\text{SiO}_2$  и аморфном льде  $\text{H}_2\text{O}$  существует несколько превращений при сжатии [40–43]. Можно предположить, что существование нескольких последовательных превращений в жидком состоянии будет иметь место для многих молекулярных веществ. Их  $P$ – $T$ -фазовые диаграммы будут как бы сдвинуты по давлению “отражением” фазовых диаграмм кристаллических состояний данных веществ. Вместе с тем существование нескольких фазовых переходов в изотропных жидкостях и нескольких соответствующих критических точек для таких переходов является определенным вызовом для современной теории жидкостей.

Данные по вязкости расплава AsS под давлением представлены на рис. 6. На рис. 6а показана фазо-

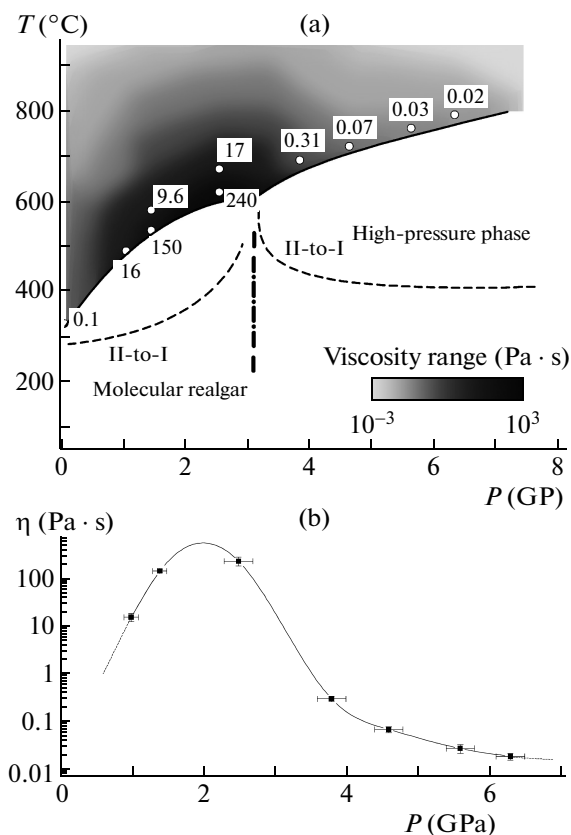


Рис. 6. Вязкость расплава AsS под давлением: (а) картирование точек измерения вязкости  $\eta$  с указанием величин  $\eta$  (в Па·с) на фазовой диаграмме и аппроксимацией уровня вязкости во всей показанной области расплава; (б) зависимость вязкости расплава от давления вдоль кривой плавления

вая диаграмма AsS с демонстрацией уровня вязкости расплава в широкой области температур и давлений. На рис. 6б приведена вязкость жидкого AsS вблизи кривой плавления. Изменения вязкости под давле-

нием оказались аномально большими. При этом достаточно необычной является немонотонность барических зависимостей вязкости: ее гигантский рост при давлениях 0–2 ГПа сменяется еще более резким падением вязкости при давлениях 3–5 ГПа. Уменьшение вязкости более чем на 4 порядка величины при росте давления от 2.5 до 6 ГПа является рекордным среди всех известных жидкостей.

Такое “странное” поведение вязкости расплава AsS под давлением, очевидно, связано с качественными изменениями структуры и эффективного межчастичного взаимодействия. Низкие значения вязкости соответствуют псевдомолекулярной и полуметаллической фазам жидкости, в то время как полимеризованная сетчатая жидкость имеет максимальные значения вязкости. Заметим, что псевдомолекулярная фаза жидкости при давлениях 1 ГПа имеет достаточно высокую вязкость. Следовательно, частичная полимеризация и изменение характера межмолекулярного взаимодействия в расплаве  $\text{As}_4\text{S}_4$  имеют место, начиная уже с умеренных давлений.

**3. Расплавы  $\text{As}_2\text{S}_3$ .** Расплавы  $\text{As}_2\text{S}_3$  является наиболее архетипичной ковалентной сетчатой жидкостью на основе халькогенидных соединений. Вязкость расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  при нормальном давлении вблизи температуры плавления, 8000 Па·с является рекордно высокой для халькогенидных расплавов, что делает кристаллизацию расплава при охлаждении практически невозможной [44].

Стабильная при нормальном давлении кристаллическая фаза  $\text{As}_2\text{S}_3$ , орпимент, является полупроводником со слоистой структурой. Каждый атом As окружен тремя соседними атомами S, а каждый атом S имеет двух соседей As. В жидком и стеклообразном состоянии  $\text{As}_2\text{S}_3$  ближний и промежуточный порядок в расположении атомов сохраняется почти таким же, как в кристалле [45]. Вместе с тем правильная слоистая структура, естественно, разрушается. И в жидкости, и в стекле имеется заметная доля оборванных связей и “неправильных” пар соседей As–As (S–S) [46].

Ближний и промежуточный порядок в расплаве и стекле  $\text{As}_2\text{S}_3$  под давлением исследовался ранее методом компьютерного моделирования [47]. Были установлены существенное ослабление дальних структурных корреляций в структуре расплава при сжатии и рост координационного числа “неправильных” пар As–As.

Фазовая диаграмма  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученная на основании *in situ* структурных исследований, представлена на рис. 7. Большинство точек на диаграмме получено в циклах нагрева–охлаждения при почти постоянном

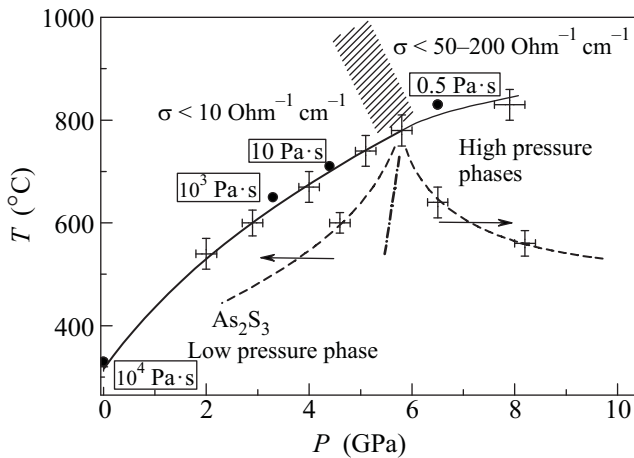


Рис. 7. Фазовая  $P$ – $T$ -диаграмма  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Крестики указывают точки фазовых переходов и соответствующие погрешности измерения давления и температуры, сплошная линия – аппроксимация кривой плавления, штриховые линии – кинетические линии для твердофазных переходов, кружочки указывают точки измерения вязкости и отмечены значения полученных величин вязкости (в Па·с), заштрихованная область разделяет состояния расплава с низкой и высокой проводимостью

давлении. При давлении выше 5 ГПа кристаллическая модификация  $\text{As}_2\text{S}_3$  при нагревании распадается на смесь фаз высокого давления со стехиометрией  $\text{AsS}$  и  $\text{AsS}_2$ . Обе фазы сохраняются в метастабильном виде после сброса давления.

Мы обнаружили существенное изменение структуры расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  при сжатии. Структурные данные, полученные для жидкой фазы, представлены на рис. 8 и 9. Как и для расплава  $\text{AsS}$ , при сжатии наблюдается быстрое уменьшение пре-пика структурного фактора при  $k = (1.3–1.4) \text{ \AA}^{-1}$ . Данное уменьшение связано с разрушением промежуточного порядка под давлением. Также при сжатии меняется относительная интенсивность 1-го и 2-го пиков структурного фактора. Данные изменения происходят во всем интервале давлений, однако наиболее интенсивны они при давлениях 5–7 ГПа. При давлениях свыше 6 ГПа структурный фактор для расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  становится похожим на структурные факторы жидких халькогенидов с металлической проводимостью. В определенном смысле изменения при сжатии структурного фактора расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  аналогичны соответствующим изменениям в расплаве  $\text{AsS}$  при давлениях 2–7 ГПа, поскольку при давлениях свыше 2 ГПа жидкое состояние  $\text{AsS}$  также представляет собой ковалентную сетку.

Из данных по радиальным функциям распределения можно заключить, что координационное число в

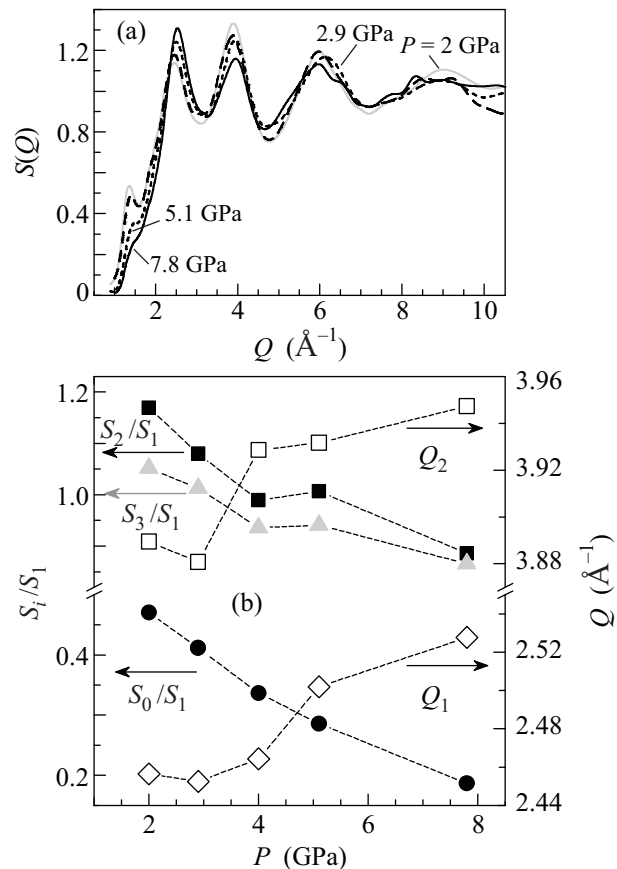


Рис. 8. Структурные факторы  $S(Q)$  жидкого  $\text{As}_2\text{S}_3$  под давлением, измеренные вдоль кривой плавления (а). Панель (б) показывает зависимости от давления положений 1-го и 2-го главных максимумов  $S(Q)$  и амплитуды предпика, 2-го и 3-го максимумов, отнормированные на амплитуду главного 1-го максимума  $S(Q)$

первой сфере для расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  начинает заметно возрастать при давлениях свыше 5 ГПа (рис. 9). Очевидно, что при этом образуется заметная доля пар атомов  $\text{As-As}$  (см. также [47]).

Поведение вязкости расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  под давлением весьма необычно (см. данные на рис. 7). Гигантские значения вязкости ковалентной жидкости сохраняются вплоть до высоких давлений в 3–4 ГПа. При дальнейшем росте давления наблюдается рекордное падение вязкости на 4 порядка величины. При давлениях свыше 6 ГПа даже быстрое охлаждение расплава со скоростью  $10–100 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$  не приводит к образованию стекла. Вместо этого образуется смесь достаточно крупных кристаллов высокого давления. Данный факт согласуется с тем, что вязкость расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  при давлениях 5–6 ГПа падает до значений ниже 1 Па·с.

4. Расплавы  $\text{V}_2\text{O}_3$ . В то время как кристаллические фазы и стекло  $\text{V}_2\text{O}_3$  исследовались под давлени-

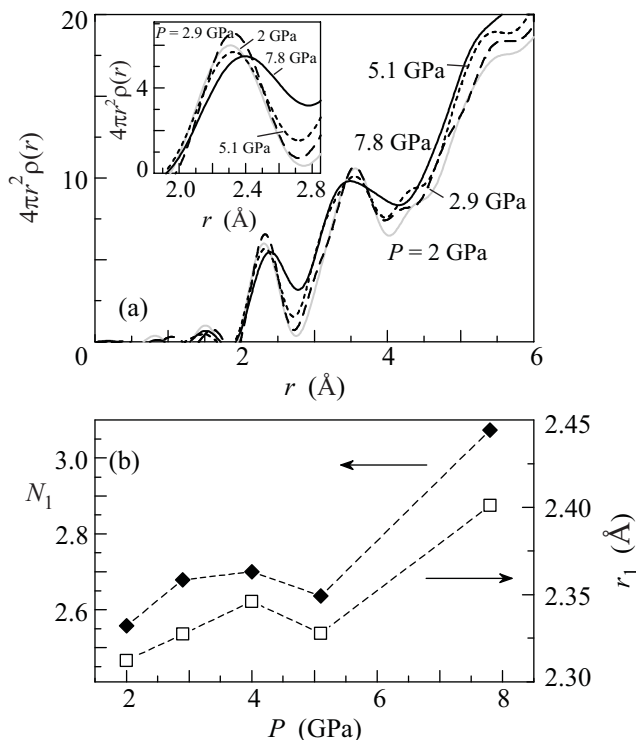


Рис. 9. Функции радиального распределения атомной плотности жидкого AsS при различных давлениях (a). Вставка показывает участки, соответствующие первой координационной сфере. На панели (b) представлены зависимости от давления положения радиуса (максимума)  $r_1$  и площади под кривой  $N_1$  для первой координационной сферы

ем довольно интенсивно (см. [48] и ссылки к данной работе), структура и свойства расплава  $B_2O_3$  под давлением ранее практически не изучались. Ранее были предприняты попытки *ex situ* исследования расплава  $B_2O_3$  методом ЯМР стекол, полученных закалкой при высоких давлениях [49]. Также известны результаты компьютерного моделирования расплава  $B_2O_3$  с использованием эмпирического межатомного потенциала [50] и первопринципного потенциала [51]. Из данных моделирования следовало, что структура ближнего порядка жидкости должна существенно изменяться под давлением. Кроме того, должно наблюдаться существенное ускорение диффузии атомов бора и кислорода.

Результаты *in situ* структурных исследований расплава  $B_2O_3$  под давлением представлены на рис. 10 и 11. В районе 4–5 ГПа наблюдается аномальное барическое поведение структурного фактора жидкости (см. рис. 10c и d). Аналогичная аномалия наблюдается и на барической зависимости радиуса первой координационной сферы (рис. 11). Таким

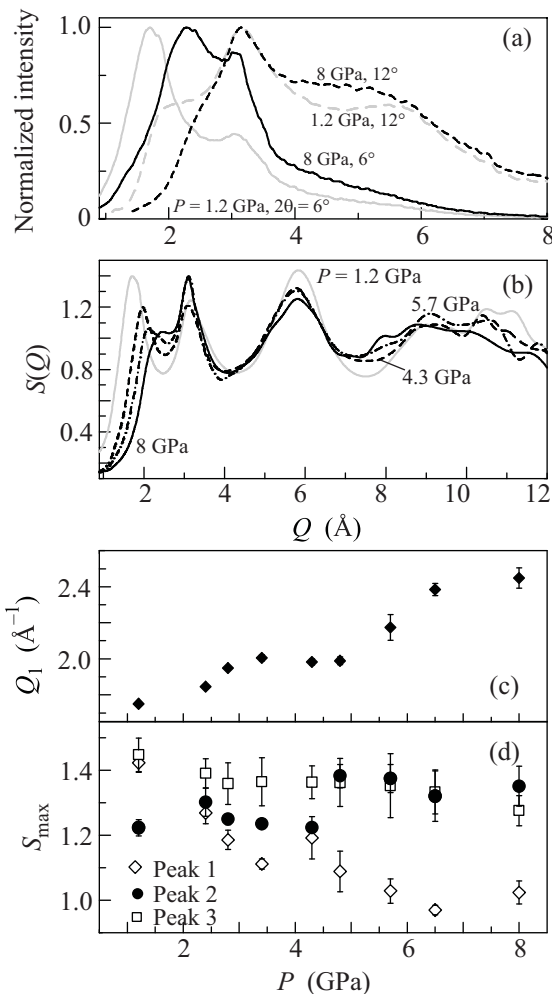


Рис. 10. Примеры картин энергодисперсионной рентгеновской дифракции (a) и структурные факторы  $S(Q)$  (b) для жидкого  $B_2O_3$  под давлением. Панели (c) и (d) представляют позицию 1-го пика и амплитуды первых трех пиков  $S(Q)$ , соответственно

образом, вблизи кривой плавления наблюдается достаточно локализованное по давлению структурное превращение.

Радиус первой координационной сферы в расплаве  $B_2O_3$  (рис. 11) изменяется от 1.39(6) при 1.2 ГПа до 1.45(4) при 8 ГПа. Такое поведение хорошо согласуется с барической зависимостью этого радиуса в стеклообразном  $B_2O_3$  [48] и отражает соответствующий рост координационного числа  $N_{B-O}$ . Изменение радиуса  $r_1$  в расплаве уместно сравнить со средним расстоянием B–O в кристаллической фазе низкого давления ( $\langle r_{B-O} \rangle = 1.37 \text{ \AA}$ ) и высокого давления ( $\langle r_{B-O} \rangle = 1.47 \text{ \AA}$ ) (см., например, [52]). Площадь под первым пиком функции радиального распределения составляет  $N_1^{RDF} = 1.71, 1.90, 1.90, 2.05$  для давлений  $P = 1.2, 4.3, 5.7, 8 \text{ ГПа}$ , соответственно. Данный



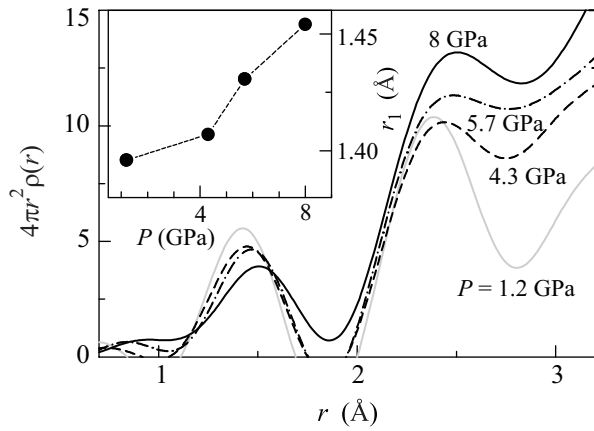


Рис. 11. Функции радиального распределения атомной плотности жидкого  $B_2O_3$  при различных давлениях, соответствующие состояниям на рис. 10. На вставке показана зависимость от давления радиуса 1-й координационной сферы

рост величины  $N_1^{RDF}$  соответствует росту числа соседей  $N_{B-O}$  от 3 до 3.45. Следовательно, 40–45% атомов бора становятся четырехкоординированными по кислороду при 8 ГПа. Почти постоянная эффективная величина  $N_1^{RDF}$  между 4.3 и 5.7 ГПа связана с фазовым превращением.

Структурные изменения в расплаве  $B_2O_3$  вызывают кардинальные изменения вязкости жидкости. Данные по *in situ* измерениям вязкости  $B_2O_3$  представлены на рис. 12. Падение вязкости вдоль кривой плавления на 4 порядка величины (от 3000 до 0.3 Па·с) наблюдается при росте давления до 5.5 ГПа. При дальнейшем росте давления до 7 ГПа вязкость вдоль кривой плавления практически не меняется. Интересно, что ускоренное падение вязкости наблюдается при давлении 4 ГПа, когда начинают возникать четырехкоординированные состояния атомов бора. В то же время вязкость перестает существенно меняться, когда заметная доля четырехкоординированных атомов (10–20%) уже присутствует в расплаве. Вдоль изотерм вязкость слабо меняется при умеренных давлениях (0–3 ГПа; температура 800–1300 К) и заметно падает при более высоких давлениях (3–5 ГПа; температура 1300–1700 К) (рис. 12а). Наконец, при давлениях свыше 5.5 ГПа вязкость начинает нарастать с давлением. Низкие значения вязкости при  $P > 5.5$  ГПа определяют тот факт, что даже при быстром охлаждении расплава при этих давлениях имеет место его кристаллизация, а не стеклование.

Результаты *ab initio* молекулярной динамики  $B_2O_3$  [51, 53] показывают, что диффузия в жидкости происходит через образование промежуточных высококоординированных состояний  $BO_4$  и низко-

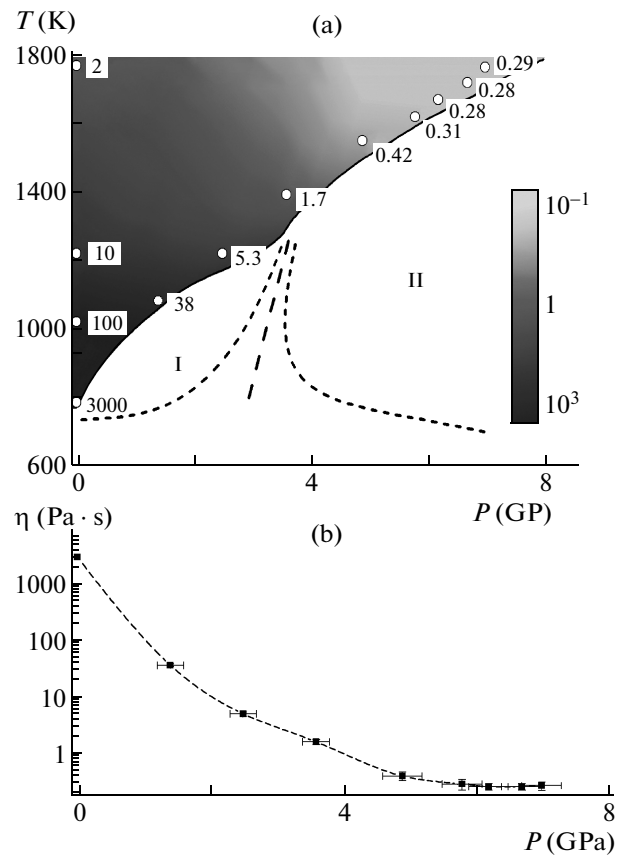


Рис. 12. Вязкость жидкого  $B_2O_3$  под давлением: (а) картирование точек измерения вязкости  $\eta$  с указанием величин  $\eta$  (в Па·с) на фазовой диаграмме и аппроксимацией уровня вязкости во всей показанной области расплава; (б) зависимость вязкости расплава от давления вдоль кривой плавления

координированных состояний  $BO_2$ . При высоких давлениях механизм диффузии может измениться: образуются сразу 2 высококоординированных состояния  $BO_4$  без низкокоординированных. Наконец, при еще более высоких давлениях значительная часть атомов бора уже находится в четырехкоординированном состоянии. Дальнейший рост давления приводит лишь к замедлению диффузии, как при обычном вакансионном механизме. Все вышеуказанные факторы обуславливают сложную немонотонную зависимость вязкости от давления.

Предыдущие расчеты методом компьютерного моделирования [50, 51] вполне корректно предсказали появление четырехкоординированных состояний атомов бора при сжатии и рост коэффициентов диффузии. Более того, в работе [51] был даже предсказан максимум коэффициента диффузии при  $P \sim \sim 10$  ГПа. Однако абсолютные значения доли четырехкоординированных состояний и значения коэф-

фициентов диффузии, полученные в работах [50, 51], трудно сравнить с нашими экспериментальными данными, поскольку компьютерные расчеты проводились для очень высоких температур, в несколько раз превышающих температуры плавления.

Таким образом, жидкий оксид бора  $B_2O_3$ , является первым оксидным расплавом, для которого одновременно проведены *in situ* исследования структуры и вязкости при высоких давлениях. Кардинальные изменения структуры ближнего и промежуточного порядка приводят к сложной барической зависимости вязкости расплава. Сверхвязкое состояние при низких давлениях меняется на маловязкое при высоких: при  $P > 5.5$  ГПа вязкость жидкого оксида бора в 5 раз ниже вязкости глицерина при комнатной температуре и сравнима с вязкостью оливкового масла. Если при низких давлениях кристаллизация из расплава при охлаждении практически невозможна даже при сверхнизких скоростях охлаждения, то при высоких давлениях, напротив, не удается избежать кристаллизации расплава даже при быстром охлаждении.

**Выводы.** Во многих аспектах жидкие халькогениды As-S, как и расплав  $B_2O_3$ , могут рассматриваться как модельные системы. Для большинства молекулярных веществ при сжатии также будут наблюдаться полимеризация и переход от молекулярного состояния к ковалентному, а затем и металлизация расплава. Эти процессы могут происходить при достаточно низких давлениях (например, переход этилен-полиэтилен), при промежуточных давлениях в несколько ГПа (например, полимеризация CO [54], селенидов и сульфидов фосфора и т.д.) и при сверхвысоких давлениях мегабарного диапазона (например, полимеризация  $N_2$ ,  $CO_2$  [21, 22]). Очевидно, что во всех этих случаях следует ожидать огромных изменений вязкости жидкостей. Для оксидных расплавов типа  $SiO_2$  должен наблюдаться минимум вязкости в зависимости от давления, как и для  $B_2O_3$ .

Возможность изменения вязкости расплавов под давлением на несколько порядков величины очень важна для материаловедения. Например, быстрое падение вязкости при сжатии дает возможность выращивания под давлением крупных кристаллов  $SiO_2$ ,  $ZnCl_2$ , а также монокристаллов фаз высокого давления  $B_2O_3$ . И напротив, рост вязкости при переходе от молекулярного состояния к ковалентному позволяет получать под давлением стекла в традиционно "нестеклеваемых" системах, таких, как AsS [55].

Приведенные в обзоре результаты демонстрируют определяющую роль структуры и эффективного межчастичного потенциала для свойств жидкости, в

том числе вязкости. Значения вязкости расплавов могут служить хорошим тестом для теоретических расчетов и данных компьютерного моделирования. На сегодняшний день большинство расчетов, к сожалению, не может дать количественных предсказаний поведения вязкости сложных жидкостей при высоких давлениях. В частности, правильные теории должны самосогласованным образом воспроизводить изменение характера эффективного взаимодействия при сжатии от молекулярного к ионному или ковалентному, а затем – к металлическому типу связи.

Авторы благодарны К. Траченко, О.Ф. Ягафарову, С.В. Поповой, К. Фунакоши (Ken-ichi Funakoshi) и Х. Саито (H. Saitoh) за помощь в работе и ценные замечания. Исследования на синхротроне SPring-8 выполнены при поддержке японских институтов JAEA и JASRI (проекты #2005B0040, 2006B1032, 2007B1070, 2008B3606, 2008B1036). Работа поддержана проектами РФФИ (#08-02-00014 и 10-02-01407) и программами Президиума РАН.

1. A. C. Mitus, A. Z. Patashinskii, and B. I. Shumilo, *Phys. Lett. A* **113**, 41 (1985).
2. *New kinds of phase transitions: transformations in disordered substances*, Ed. by V. V. Brazhkin, S. V. Buldyrev, V. N. Ryzhov, and H. E. Stanley, Kluwer, Dordrecht, 2002.
3. Y. Katayama and K. Tsuji, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6085 (2003).
4. V. V. Brazhkin and A. G. Lyapin, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6059 (2003).
5. P. F. McMillan, *J. Mater. Chem.* **14**, 1506 (2004).
6. Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi et al., *Nature* **403**, 170 (2000).
7. В. В. Бражкин, Р. Н. Волошин, С. В. Попова, *Письма в ЖЭТФ* **50**, 392 (1989).
8. V. V. Brazhkin, S. V. Popova, and R. N. Voloshin, *Physica B* **265**, 64 (1999).
9. V. V. Brazhkin, S. V. Popova, and R. N. Voloshin, *High Press. Res.* **15**, 267 (1997).
10. O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998).
11. O. Ohtaka, H. Arima, H. Fukui et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 155506 (2004).
12. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, S. V. Popova et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 246104 (2007).
13. H. Arima, O. Ohtaka, T. Hattori et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 076104 (2007).
14. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, *Письма в ЖЭТФ* **78**, 1030 (2003).
15. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 035702 (2008).
16. Th. Voigtmann, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 095701 (2008).

17. P. W. Bridgman, *Collected Experimental Papers*, Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press. **6**, 2043 (1964).
18. J. P. Poirier, *Geophys. J.* **92**, 99 (1988).
19. E. Ohtani, F. Taulelle, and C. A. Angell, *Nature* **314**, 78 (1985).
20. J. Horbach, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 244118 (2008) (and refs therein).
21. A. F. Goncharov, J. C. Crowhurst, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 095502 (2008) (and refs therein).
22. C. S. Yoo, H. Cynn, F. Gygi et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5527 (1999) (and refs therein).
23. L. Ciabini, F. A. Gorelli, M. Santoro et al., *Phys. Rev. B* **72**, 094108 (2005) (and refs therein).
24. E. H. Abramson, *Phys. Rev. E* **76**, 051203 (2007).
25. C. A. Angel, P. A. Cheeseman, and S. Tamaddon, *Science* **218**, 885 (1982).
26. J. L. Yarger, K. H. Smith, R. A. Nieman et al., *Science* **270**, 1964 (1995).
27. B. T. Poe, P. F. McMillan, D. C. Rubie et al., *Science* **276**, 1245 (1997).
28. Ken-ichi Funakoshi, A. Suzuki, and H. Terasaki, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11343 (2002).
29. H. Terasaki, T. Kato, K. Funakoshi et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1707 (2004).
30. S. K. Sharma, D. Virgo, and I. Kushiro, *J. Non-Cryst. Solids* **33**, 235 (1979).
31. Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi et al., *Phys. Status Solidi B* **223**, 401 (2001).
32. J. Y. Raty, J. P. Gaspard, T. Le Bihan et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 10243 (1999).
33. А. А. Ликальтер, *ЖЭТФ* **120**, 379 (2001).
34. D. E. Harrison, *J. Chem. Phys.* **41**, 844 (1964).
35. V. V. Brazhkin, S. V. Popova, R. N. Voloshin, and N. V. Kalyaeva, *High Press. Res.* **6**, 341 (1992).
36. *Proceedings of the international conference on the physics of selenium and tellurium, Konigstein, FRG, May 28-31, 1979*, Ed. by G. Gerlach and P. Grosse, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
37. R. Zallen and M. L. Slade, *Phys. Rev. B* **18**, 5775 (1978).
38. E. Hinze and J. Lauterjung, *High Press. Res.* **4**, 324 (1990).
39. G. Chaussemy, J. Fornazero, and J.-M. Mackowski, *J. Non-Cryst. Solids* **58**, 219 (1983).
40. F. S. El'kin, V. V. Brazhkin, L. G. Khvostantsev et al., *JETP Lett.* **75**, 342 (2002).
41. T. Loerting and N. Giovambattista, *J. Phys.: Cond. Mat.* **18**, R919 (2006).
42. Th. Loerting, V. V. Brazhkin, and T. Morishita, *Advances in Chemical Physics* **43**, 29 (2009) (and ref. therein).
43. M. Murakami and J. D. Bass, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 025504 (2010).
44. P. Espeau, J. LI. Tamarit, M. Barrio et al., *Chem. Mater.* **18**, 3821 (2006).
45. V. V. Struzhkin, A. F. Goncharov, R. Caracas et al, *Phys. Rev. B* **77**, 165133 (2008).
46. O. Uemura, Y. Sagara, D. Munro et al, *J. Non-Cryst. Solids* **30**, 155 (1978).
47. F. Shimojo, K. Hoshino, and Y. Zempo, *J. Non-Cryst. Solids* **312–314**, 388 (2002).
48. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 035702 (2008).
49. S. K. Lee, K. Mibe, Y. Fei et al, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 165507 (2005).
50. J. Diefenbacher and P. F. McMillan *J. Phys. Chem. A* **105**, 7973 (2001).
51. S. Ohmura and F. Shimojo, *Phys. Rev. B* **80**, 020202(R) (2009).
52. A. Takada, C. R. A. Catlow, J. S. Lin, et al, *Phys. Rev. B* **51**, 1447 (1995).
53. S. Ohmura and F. Shimojo, *Phys. Rev. B* **78**, 224206 (2008).
54. M. J. Lipp, W. J. Evans, B. J. Baer et al., *Nater Mater* **4**, 211 (2005) (and refs therein).
55. V. V. Brazhkin, A. G. Gavriluk, A. G. Lyapin et al., *Apl. Phys. Lett.* **91**, 031912 (2007).