Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 11, с. 898 – 902 © 2025 г. 10 июня

Линия стеклования As_2S_3 на фазовой P, T-диаграмме вплоть до давлений металлизации расплава

О. Б. Циок[+1)], В. В. Бражкин[+], Е. Бычков[*], А. С. Тверьянович[×]

[+]Институт физики высоких давлений РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

[*]LPCA, UMR 8101 CNRS, Universite du Littoral, 59140, Dunkerque, France

[×]Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504, С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 22 апреля 2025 г.
После переработки 22 апреля 2025 г.
Принята к публикации 22 апреля 2025 г.

В большинстве халькогенидных стекол при сжатии, начиная с давлений 1–1.5 ГПа, наблюдается неупругое поведение: размытые структурные превращения со сложной логарифмической кинетикой. В соответствующих расплавах также происходит изменение структуры промежуточного и ближнего порядка, как правило, в диапазоне давлений от 1 до 10 ГПа. В то же время температура стеклования T_g для халькогенидных систем при давлениях выше 1 ГПа ранее никем не исследовалась. В настоящей работе впервые исследовано стеклование в "классическом" стеклообразующем соединении As_2S_3 при высоком гидростатическом давлении до 5 ГПа, т.е именно в том диапазоне, где наблюдаются размытые превращения и рост химического беспорядка в стекле и в расплаве. При более высоких давлениях начинается плавная металлизация и химическое диспропорционирование расплава, и стекла при охлаждении не образуются. Начальный наклон линии стеклования dT_g/dP хорошо согласуется с оценкой из термодинамических соотношений Пригожина – Дэфея. Линия стеклования имеет большую кривизну, резко выполаживается при сжатии вплоть до давления 3 ГПа, а затем переходит к почти линейной зависимости. Отношение температуры стеклования к температуре плавления T_g/T_m для As_2S_3 падает с давлением от 0.8 до 0.6 при 5 ГПа, что свидетельствует о кардинальном уменьшении склонности к стеклообразованию при сжатии. Обсуждается возможная связь особенностей характера кривой стеклования и превращений в расплаве и стекле при соответствующих давлениях.

DOI: 10.31857/S0370274X25060075, EDN: EZNOKK

1. Введение. Стеклование расплавов при высоком давлении изучено сравнительно слабо. Прямые измерения температуры стеклования по скачку теплоемкости и (или) коэффициента теплового расширения можно проводить лишь при умеренных давлениях до 0.1–0.2 ГПа (см., например, [1, 2]). При более высоких давлениях для исследования стеклования жидкостей используют косвенные методы: измерение вязкости, времени релаксации, скорости и коэффициента затухания звука и пр. При давлениях выше 1 ГПа стеклование изучалось лишь для нескольких молекулярных жидкостей методом диэлектрической спектроскопии (см. [3, 4] и ссылки в них) или путем измерения вязкости [5]. Стеклование неорганических расплавов (оксидов и халькогенидов) при давлениях выше 1 ГПа ранее не исследовалось. В то же время именно эта область давлений представляется наиболее интересной для изучения, поскольку во многих халькогенидных и оксидных стеклах и расплавах при сжатии до более высоких давлений наблюдается ряд интересных физических явлений.

Оказалось, что в большинстве стекол упругое поведение при сжатии имеет место лишь до давлений 1–2 ГПа [6–19]. При более высоких давлениях во всех стеклах наблюдаются размытые структурные превращения и неупругая релаксация плотности (логарифмическая по времени). В ряде стекол превращения сопровождаются ростом химического беспорядка. При снижении давления для всех систем имеется существенный гистерезис барической зависимости объема. После сброса давления стекла имеют остаточное уплотнение в несколько процентов и существенно отличающиеся от исходных упругие и оптические свойства [6–18]. В соответствующих расплавах при сжатии также наблюдаются размытые структурные превращения с изменением структуры промежуточного порядка, причем наиболее интенсивно превращения идут при давлениях в несколько ГПа [19–24].

1)e-mail: tsiok@hppi.troitsk.ru; brazhkin@hppi.troitsk.ru

Целью настоящей работы было исследование температуры стеклования классической стеклообразующей системы As_2S_3 при давлениях до 5 ГПа. Стекла на основе As_2S_3 являются наиболее детально исследованными среди халькогенидных материалов, они активно используются благодаря их высокой прозрачности в среднем ИК-диапазоне, аномальным фотоупругим свойствам, фотоструктурным превращениям и т.д. [25–27]. Заметим, что именно стекло As_2S_3 послужило прототипом для знаменитой Захариасеновской модели сетки стекла [28]. Упругое поведение стекол As_2S_3 при сжатии наблюдается при давлениях до 1.5 ГПа, после чего, как и в других стеклах, начинается размытое превращение и неупругая релаксация плотности, а также рост химического беспорядка. При дальнейшем увеличении давления скорость релаксации проходит через максимум в районе 4 ГПа, оставаясь заметной вплоть до давлений 8 ГПа. После сброса давления стекла As_2S_3 имеют остаточное уплотнение около 3 %. Расплав As_2S_3 под давлением изучался в работах [22, 23]. Установлено, что при сжатии до 8 ГПа наблюдается рекордное падение вязкости расплава вдоль кривой плавления на 4 порядка величины. При давлениях вплоть до 5 ГПа имеет место размытое превращение с изменением структуры промежуточного порядка в расплаве. При давлениях свыше 5.5 ГПа наблюдается рост координационного числа и переход расплава в полуметаллическое состояние с частичным химическим диспропорционированием расплава при более высоких давлениях. Начиная с давления 5 ГПа стекла при охлаждении расплава не образуются.

Попытки изучить стеклование As_2S_3 при высоких давлениях были предприняты ранее в двух работах. В работе [29] ультразвуковым методом до давлений 0.6 ГПа и в работе [30] методом методом дифференциально-термического анализа (ДТА) до давлений 0.8 ГПа.

Таким образом, в настоящей работе впервые изучалась линия стеклования при давлениях 0–5 ГПа, соответствующих размытым превращениям в стекле и расплаве.

2. Экспериментальная методика. Эксперименты при высоком гидростатическом давлении проводились в аппарате типа Тороид [31, 32] с диаметром центральной лунки 25 мм. В качестве гидростатической передающей давление среды использовалась жидкость ПЭС-5. Манганиновый датчик, находившийся в "холодной" зоне ячейки позволял измерять давление с точностью ~ 0.01 ГПа. Детали приготовления исходного стекла, образцов из него, и ячейки высокого давления будут представлены в отдельной публикации. Метод измерения температуры стеклования (размягчения) может быть условно назван как метод модуляции тепловых потоков через образец. Он основан на фиксации резкого изменения параметров теплового потока через образец. Для этого использовались сравнительные показания двух термопар – в центре образца и у его края. При нагревании–охлаждении, помимо плавного хода развертки температуры (0.2 К/с), использовалась модуляционная составляющая с амплитудой несколько градусов. Изменение теплоемкости образца при стекловании приводило к соответствующему изменению его температуропроводности, что находило отражение в изменении сравнительной амплитуды и фазы сигналов от разных термопар. В каждом цикле измерений образец перегревался на 20–40 градусов выше температуры стеклования. Это, с одной стороны, позволяло надежно определять температуру стеклования, а с другой – избегать существенной кристаллизации. Детали новой методики измерения также будут представлены в отдельной публикации.

3. Результаты и обсуждение. В процессе проведения измерений под давлением было сделано около 60 циклов нагрева–охлаждения, как при увеличении, так и при снижении давления. Результаты измерения температуры стеклования представлены на рис. 1. Там же показана барическая зависимость отношения температуры стеклования к температуре плавления (по данным работы [23]). Данные, полученные при увеличении и уменьшении давления, хорошо совпадают. Температура стеклования As_2S_3 монотонно, но нелинейно растет под давлением. Наклон линии стеклования на P, T-плоскости быстро падает особенно в интервале от 1 до 2.5 ГПа. Выше 3 ГПа рост температуры стеклования становится линейным с наклоном почти в 5 раз меньше начального (17.3 К/ГПа и 78 ± 1 К/ГПа соответственно). При стекловании наблюдается скачок вторых производных термодинамических потенциалов (теплоемкости, сжимаемости, коэффициента теплового расширения и пр.), что формально роднит стеклование (размягчение) с фазовыми переходами второго рода. Было установлено, что для наклона линии стеклования dT_g/dP справедливо следующее термодинамическое соотношение Пригожина–Дэфея: $dT_g/dP = TV\Delta\alpha/\Delta C_p$, где T и V – температура стеклования и удельный объем, $\Delta\alpha$ – скачок объемного коэффициента теплового расширения, ΔC_p – скачок теплоемкости [1, 25, 33]. Ранее справедливость этого соотношения проверялась экспериментально лишь для стеклования ряда полиме-

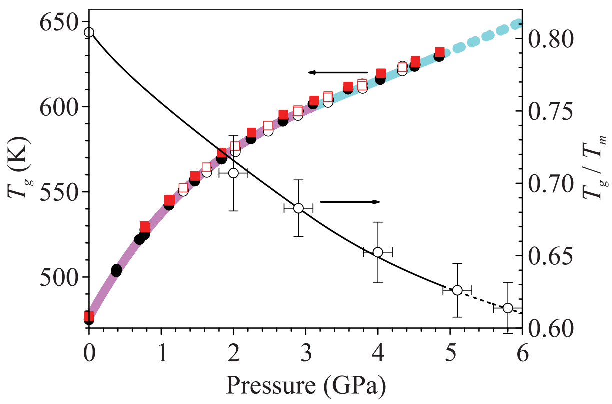

Рис. 1. (Цветной онлайн) Цветная линия и левая ось ординат – зависимость температуры стеклования от гидростатического давления при периоде модуляции мощности 10 с – черные точки и 6 с – красные квадраты. Сплошные символы – при увеличении давления, открытые символы – при снижении давления. Широкая линия – подгонка всех результатов при периоде модуляции 10 с. Черная линия и правая ось ординат – барическая зависимость отношения температуры стеклования к температуре плавления As_2S_3. Данные по температуре плавления (как линия, проведенная авторами, так и экспериментальные точки) взяты из работы [23]. Стрелки указывают на принадлежность графиков к осям ординат

ров до давлений 0.1–0.2 ГПа. Для As_2S_3 величины скачков $\Delta\alpha$ и ΔC_p известны [34, 35]. По коэффициенту теплового расширения имеются также более подробные и точные данные, чем в работе [35] (А. С. Тверьянович, неопубликовано). Начальный наклон линии стеклования, оцененный из термодинамических соотношений, равен 92±10 К/ГПа, что хорошо соответствует нашим экспериментальным данным. Такая проверка соотношения Пригожина–Дэфея для неорганической стеклообразующей системы выполнена впервые. Дальнейшее сильное падение наклона линии стеклования, по-видимому, связано с соответствующим уменьшением скачка коэффициента теплового расширения. В принципе, знак этого скачка может быть и отрицательным, но достоверные примеры отрицательной величины $\Delta\alpha$ отсутствуют, хотя имеются сообщения о падении температуры стеклования с давлением для нескольких веществ [33, 36–38]. Этот вопрос требует дальнейшего экспериментального исследования.

Значительное уменьшение отношения температуры стеклования к температуре плавления с ростом давления (см. рис. 1) свидетельствует о существенном падении стеклообразующей способности для As_2S_3 при сжатии. Заметим, что ранее это отношение при высоких давлениях не исследовалось вообще ни для одной системы! Следует отметить, что величина отношения $T_g/T_m = 0.6$ при нормальном давлении не характерна для "хороших" стеклообразующих оксидов и халькогенидов. Из халькогенидов близкое значение этого отношения имеет теллурид мышьяка As_2Te_3. Это "плохой" стеклообразователь – для получения стекла требуются высокие скорости охлаждения расплава ~100 К/с. В то же время именно такая величина этого отношения присуща многим молекулярным стеклообразующим расплавам, таким как глицерин, этиленгликоль и др. По классификации Анджела [39] это так называемые "хрупкие" стеклообразующие системы в отличие от "сильных" стеклообразующих систем (оксиды и халькогениды). Вопрос о поведении индекса "хрупкости" для As_2S_3 требует отдельного изучения.

Представляет интерес сопоставить характер линии стеклования и области размытых превращений в стекле и расплаве на P,T-фазовой диаграмме (см. рис. 2). Можно видеть, как быстро с давлением нарастает зона между линиями плавления и стеклования, т.е. область переохлаждения, необходимого для

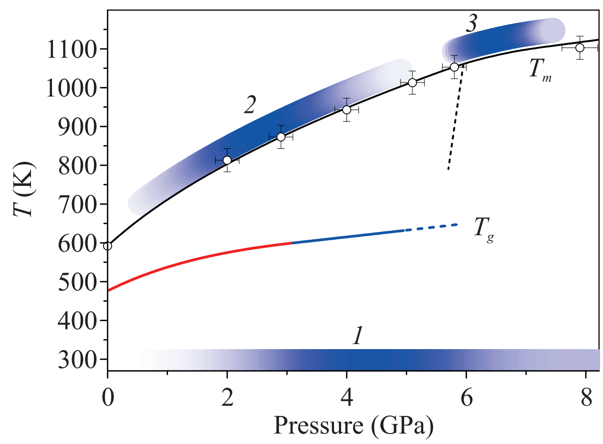

Рис. 2. (Цветной онлайн) P,T-диаграмма переходов в As_2S_3. Участки разного цвета на линии стеклования соответствуют разному характеру поведения наклона линии. *1* – область превращения в стекле As_2S_3 с изменением промежуточного порядка и ростом химического беспорядка при нормальной температуре [15, 16]; *2* – область интенсивного изменения структуры промежуточного порядка в расплаве As_2S_3 вблизи температуры плавления [22, 23]; *3* – область изменения структуры ближнего порядка, сопровождаемого металлизацией и химическим диспропорционированием [22, 23]. Штриховая линия соответствует началу химического распада As_2S_3 при увеличении давления при высоких температурах [22, 23, 40]. Насыщенность цвета обозначает интенсивности соответствующих превращений

получения стекла. Область давлений наиболее интенсивного изменения наклона линии стеклования – от 1 до 2.5 ГПа хорошо соответствует области изменения структуры промежуточного порядка в расплаве и началу неупругого поведения в стекле.

4. Заключение. Таким образом, в настоящей работе представлены первые в литературе результаты по исследованию линии стеклования неорганического соединения при давлениях свыше 1 ГПа. "Классический" стеклообразующий халькогенид As_2S_3 был исследован до 5 ГПа, т.е. почти до давлений начала металлизации расплава и потери способности к стеклообразованию. Также впервые для стеклообразующих соединений проанализировано поведение под давлением отношения температуры стеклования к температуре плавления. Наклон линии стеклования быстро падает с давлением в 5 раз, причем начальный наклон хорошо совпадает с термодинамическими оценками.

Авторы выражают благодарность И. П. Зиброву за фазовый анализ образцов и И. В. Данилову за обсуждение результатов.

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант РНФ # 24-12-00037).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Sh. Ichihara, A. Komatsu, Y. Tsujita, T. Nose, and T. Hata, Polym. J. **2**, 530 (1971). DOI:10.1295/POLYMJ.2.530.
2. J. Pionteck, Polymers **10**, 578 (2018). DOI: 10.3390/polym10060578.
3. A. A. Pronin, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, A. A. Volkov, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, Phys. Rev. E **81**, 041503 (2010); DOI: 10.1103/PhysRevE.81.041503.
4. M. V. Kondrin, A. A. Pronin, and V. V. Brazhkin, J. Phys. Chem. B **122**, 9032 (2018); DOI: 10.1021/acs.jpcb.8b07328.
5. C. A. Herbst, R. L. Cook, and H. E. King Jr., Nature **361**, 518 (1993); DOI: 10.1038/361518a0.
6. O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, Phys. Rev. Lett. **80**, 999 (1998); DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.999.
7. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko, O. B. Tsiok, A. G. Lyapin, E. Artacho, M. Dove, G. Ferlat, Y. Inamura, and H. Saitoh, Phys. Rev. Lett. **101**, 035702 (2008); DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.035702.
8. В. В. Бражкин, О. Б. Циок, Й. Катаяма, Письма в ЖЭТФ **89**, 285 (2009); DOI: 10.1134/S0021364009050063.
9. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O. B. Tsiok, J. Phys. Chem. B **120**, 358 (2016); DOI: 10.1021/acs.jpcb.5b10559.
10. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, ЖЭТФ **150**, 356 (2016); DOI: 10.7868/S0044451016080162.
11. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O. B. Tsiok, Phys. Rev. B **95**, 054205 (2017); DOI: 10.1103/PhysRevB.95.054205.
12. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, ЖЭТФ **152**, 530 (2017); DOI: 10.7868/S0044451017090103.
13. V. V. Brazhkin, O. B. Tsiok, Phys. Rev. B **96**, 134111 (2017); DOI: 10.1103/PhysRevB.96.134111.
14. О. Б. Циок, В. В. Бражкин, ЖЭТФ **154**, 1217 (2018); DOI: 10.1134/S0044451018120155.
15. E. Soignard, O. B. Tsiok, A. S. Tverjanovich, A. Bytchkov, A. Sokolov, V. V. Brazhkin, C. J. Benmore, and E. Bychkov, J. Phys. Chem. B **124**, 430 (2020); DOI: 10.1021/acs.jpcb.9b10465.
16. В. В. Бражкин, Е. Бычков, А. С. Тверьянович, О. Б. Циок, ЖЭТФ **157**, 679 (2020); DOI: 10.31857/S0044451020040112.
17. О. Б. Циок, В. В. Бражкин, А. С. Тверьянович, Е. Бычков, ЖЭТФ **161**, 65 (2022); DOI: 10.31857/S0044451022010060.
18. A. S. Tverjanovich, O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, M. Bokova, A. Cuisset, and E. Bychkov, J. Phys. Chem. B **127**, 9850 (2023); DOI: 10.1021/acs.jpcb.3c05773.
19. В. В. Бражкин, И. В. Данилов, О. Б. Циок, Письма в ЖЭТФ **117**, 840 (2023); DOI: 10.31857/S1234567823110071.
20. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, Phys. Rev. B **89**, 104203 (2014); DOI: 10.1103/PhysRevB.89.104203.
21. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. V. Kondrin, T. Hattori, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, Phys. Rev. Lett. **100**, 145701 (2008); DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.145701.
22. V. V. Brazhkin, M. Kanzaki, K. Funakoshi, and Y. Katayama, Phys. Rev. Lett. **102**, 115901 (2009); DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.115901.
23. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, Phys. Rev. B **82**, 146202 (2010); DOI: 10.1103/PhysRevB.82.140202.
24. V. V. Brazhkin, I. Farnan, K. Funakoshi, M. Kanzaki, Y. Katayama, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, Phys. Rev. Lett. **105**, 115701 (2010); DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.115701.
25. А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*, Мир, М. (1986) [A. Feltz, *Amorphe und Glasartige Anorganische Festktsrper*, Wiley-VCH, Akademie, Berlin (1983)].

26. O. Podrazky, I. Kasik, P. Peterka, J. Aubrecht, J. Cajzl, J. Probostova, and V. Matejec, Proc. of SPIE **9450**, B1, Photonics, Devices, and Systems VI; 94501A (2015); DOI: 10.1117/12.2070351.
27. A. Kovalskiy, M. Vlcek, K. Palka, Ja. Buzek, J. York-Winegar, Ju. Oelgoetz, R. Golovchak, O. Shpotyuk, and H. Jain, Applied Surface Science **394**, 604 (2017); DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.10.002.
28. W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932); DOI: 10.1021/ja01349a006.
29. B. A. Joiner and J. C. Thompson, J. Non-Cryst. Sol. **21**, 215 (1976); DOI: 10.1016/0022-3093(76)90042-9.
30. В. А. Киркинский, В. Г. Якушев, в сб. *Экспериментальные исследования по минералогии (1969–1970)*, ред. А. А. Годовиков, В. С. Соболев, Сибирское отделение АН СССР, Институт геологии и геофизики, Новосибирск (1971), с. 60; https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-eksperimentalnye-issledovaniya-po-mineralogii-1969-1970-god.pdf.
31. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, High Temp.-High Press. **9**, 637 (1977).
32. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, High Press. Res. **24**, 371 (2004); DOI: 10.1080/08957950412331298761.
33. E. Williams and C. A. Angell, J. Phys. Chem. **81**, 232 (1977); DOI: 10.1021/j100518a010.
34. Г. М. Орлова, В. А. Муромцев, Физика и химия стекла **5**, 361 (1979).
35. В. А. Ананичев, А. И. Демидов, А. Н. Кудрявцев, Физика и химия стекла **11**, 215 (1985).
36. K. Ramesh, N. Naresh, Pumlianmunga, and E. S. R. Gopal, Key Engineering Materials **702**, 43 (2016); DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.702.43.
37. K. Ramesh, J. Phys. Chem. B **118**, 8848 (2014); DOI: 10.1021/jp504290z.
38. S. J. Rzoska, Frontiers in Materials **4**, 33 (2017); DOI: 10.3389/fmats.2017.00033.
39. C.A. Angell, Science **267**, 1924 (1995); DOI: 10.1126/science.267.5206.1924.
40. N. B. Bolotina, V.V. Brazhkin, T. I. Dyuzheva, Y. Katayama, L. F. Kulikova, L. V. Lityagina, N. A. Nikolaev, Письма в ЖЭТФ **98**, 608 (2013); DOI: 10.1134/S0021364013220025.