

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СЖИМАЕМОСТИ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ СТЕКОЛ $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДО 8.5 ГПа

В. В. Бразжкин^{a}, Е. Бычков^b, О. Б. Циок^a*

*^a Институт физики высоких давлений Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия*

*^b LPCA, UMR 8101 CNRS, Université du Littoral
59140, Dunkerque, France*

Поступила в редакцию 7 марта 2017 г.

Проведены прецизионные исследования объема и электросопротивления стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при высоких гидростатических давлениях до 8.5 ГПа при комнатной температуре. Упругое поведение стекол при сжатии наблюдается лишь при давлениях до 1 ГПа, после чего начинаются размытое структурное превращение и неупругая релаксация плотности (логарифмическая по времени). При дальнейшем увеличении давления скорость релаксации проходит через резкий максимум в районе 2.5 ГПа, сопровождающийся «смягчением» релаксирующего модуля сжатия, и далее уменьшается, оставаясь заметной вплоть до максимальных давлений. При снижении давления наблюдается необычный излом на барической зависимости объемного модуля сжатия вблизи 4 ГПа. Полиаморфное превращение обратимо лишь частично, остаточное уплотнение после сброса давления составляет 2%. Электросопротивление стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при сжатии убывает экспоненциально с ростом давления (при давлении до 2 ГПа), после чего наблюдается еще более быстрое уменьшение электросопротивления почти на три порядка величины в диапазоне давлений 2–3.5 ГПа. При давлении 5 ГПа сопротивление достигает уровня 10^{-3} Ом·см, характерного для металлического состояния, и продолжает уменьшаться, достигая $1.7 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при 8.1 ГПа. Обратный переход металл–полупроводник при сбросе давления происходит при давлении 3 ГПа. После снижения давления до атмосферного сопротивление стекол ниже исходного на два–три порядка величины. Как объем, так и электросопротивление при нормальных условиях релаксируют к квазиравновесным значениям за несколько месяцев. Сравнительные структурные и рамановские исследования показали, что наибольший химический порядок имеют стекла, испытывавшие воздействие высокого давления. Более упорядоченные стекла имеют меньшие значения удельного сопротивления. Полиаморфизм в стеклах $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ обусловлен как структурными изменениями, так и химическим упорядочением. Соединение $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ является первым примером стекла, для которых обратимая металлизация под давлением изучена в гидростатических условиях.

DOI: 10.7868/S0044451017090103

1. ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла на основе теллура являются важными технологическими материалами и активно используются для элементов памяти и в инфракрасной фотонике [1]. Двойные стекла в системе As–Te служат в определенной степени модельными объектами. Вместе с тем даже для этих бинарных стекол структура ближнего и промежуточ-

ного порядков остается до конца не проясненной, что затрудняет анализ их характеристик на основе корреляций структура–свойство [2–15]. Стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ являются промежуточными между обычными легко стеклующимися халькогенидными стеклами и металлическими стеклами, для получения которых требуется сверхбыстрое охлаждение. Расплав As_2Te_3 , аналогично расплаву Te, является металлом при небольших перегревах выше температуры плавления [16, 17], и избежать его кристаллизации при охлаждении удается лишь при скоростях охлаждения выше 100 К/с. В ранних работах считалось, что структура $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ аналогична струк-

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

туре классической идеальной неупорядоченной сетки типа сетки стекла As_2S_3 на основе связанных по вершинам тригональных пирамидок $AsX_{3/2}$ [2]. Однако впоследствии было установлено, что стекло $g-As_2Te_3$ сильно отличается по структуре ближнего порядка от соответствующей кристаллической фазы и характеризуется очень сильным химическим беспорядком, от 30 % до 60 %, в отличие от «классического» стекла $g-As_2S_3$, где химический беспорядок не превышает 3–5 %, т. е. на порядок меньше [3–12]. Химический беспорядок определяется как отношение числа гомополярных связей As–As к общему числу связей. Кроме того, структура и свойства стекол $g-As_2Te_3$ сильно зависят от температуры расплава и от скорости закалки [8, 15], что также затрудняет их изучение. К сожалению, адекватная модель структуры ближнего и промежуточного порядков для стекол $g-As_2Te_3$ до сих пор отсутствует.

Стекла $g-As_2Te_3$ имеют малую оптическую полупроводниковую щель (около 0.8 эВ) и низкую энергию активации в транспортных измерениях (около 0.4 эВ), что делает данную систему привлекательной для изучения металлизации стекол при сжатии (в частности, стекла не шунтируются при измерениях передающей давление средой). Стекла $g-As_2Te_3$ — единственные из стехиометрических халькогенидных стекол, которые металлизуются при давлениях ниже 10 ГПа [18], что позволяет проводить исследования на объемных образцах в чисто гидростатических условиях. Вместе с тем исследования $g-As_2Te_3$ под давлением немногочисленны. В основном исследовались осажденные тонкие аморфные пленки $a-As_2Te_3$, которые по свойствам могут заметно отличаться от объемных стекол. Наблюдалась металлизация пленок $a-As_2Te_3$ при давлениях около 10 ГПа, причем в работе [19] металлизация сопровождалась кристаллизацией, в то время как по данным работы [20] металлизация происходила с сохранением аморфного состояния. В металлической фазе аморфных пленок $a-As_2Te_3$ наблюдалась сверхпроводимость, которая также была исследована в ряде работ (см., например, [21]). Электросопротивление объемных стекол $g-As_2Te_3$ исследовалось под давлением до 6.5 ГПа только в одной работе [22]. Все исследования электросопротивления $a-As_2Te_3$, $g-As_2Te_3$ [19, 20, 22] при давлениях выше 1 ГПа проводились в негидростатических условиях. Имеется работа, где сопротивление стекол $g-As_2Te_3$ измерялось в условиях гидростатики [23], но только до давления 0.9 ГПа. Интересно, что $g-As_2Te_3$ представляет собой редкий пример стекол, температура стеклования и кристаллизации которых до-

вольно быстро (2–3 К/кбар) уменьшается с ростом давления [24].

Исследования под давлением структуры и других свойств стекол $g-As_2Te_3$, в том числе такой фундаментальной характеристики, как сжимаемость, ранее вообще не проводились. Для этого было много причин, в том числе сложность получения ненапряженных беспористых образцов стекол. Поскольку структура стекол $g-As_2Te_3$ сильно отличается от простой идеальной сетки типа $g-As_2S_3$, при сжатии можно ожидать нетривиального поведения сжимаемости и других характеристик.

Целью настоящей работы являлось прецизионное исследование сжимаемости, релаксационных процессов и электрического сопротивления стекол $g-As_2Te_3$ при давлениях до 8.5 ГПа при комнатной температуре в условиях идеальной гидростатики, а также предварительное исследование структуры и динамики стекол при нормальных условиях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Исходные стекла получали из элементарных веществ As (99.9999 %); Te (99.997 %) (Aldrich Chemical Ltd.). Вещества помещались в предварительно очищенные кварцевые трубки с внутренним диаметром 8 мм, которые затем откачивались и герметизировались. Расплавы выдерживались и перемешивались в течение 6 ч при 600 °С, после чего происходила закалка в воду. В исходных слитках имелись поры размером несколько десятков микрометров, которые, если не принимать дополнительных мер, не позволяли производить измерения сжимаемости, так как уже при давлениях 0.7–1.2 ГПа в образцах возникали микротрещины. Таким образом, образцы стекол нуждались в дополнительной обработке как для «залечивания» пор, так и для устранения неоднородности химического упорядочения.

Сильная зависимость структуры и степени химического порядка от температуры отжига в стеклообразном теллуриде мышьяка была продемонстрирована в работах [8, 15]. Особенностью стехиометрического стекла As_2Te_3 является повышенная склонность к кристаллизации. Оказалось, что размягчение стекла и его кристаллизация происходят в очень узком интервале температур: заметное размягчение (при котором стекло можно начать формировать горячей прессовкой) начинается при 130–135 °С, в то время как интенсивная кристаллизация при нагревании со скоростью 1 К/мин начинается при 145 °С

с максимумом пика тепловыделения при 165.5°C . Для получения беспористых образцов без примесей кристаллической фазы был экспериментально подобран следующий режим термобарической обработки. Образцы исходного стекла в ампуле с квазигидростатической средой помещались в предварительно разогретую до 141.9°C прессформу, затем давление быстро увеличивалось до 0.2 ГПа, после чего прессформа охлаждалась водой и снималось давление. До максимальной температуры $135\text{--}136^\circ\text{C}$ образец прогревался уже под давлением, а общее время пребывания образца при температуре выше 130°C составляло около 3 мин. Для иллюстрации требуемой точности параметров отметим, что уже при 138°C в образце успевало образоваться около 0.5% кристаллической фазы.

Сравнительные структурные и рамановские исследования проводились для трех групп стекол при нормальных условиях: «закаленных» — исходные стекла после закалки из расплава; «горячепрессованных» — образцы после термобарической обработки при 0.2 ГПа и 136°C ; «после высокого давления» — образцы после экспериментов с максимальным давлением $8.2\text{--}8.4$ ГПа.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на дифрактометре SANDALS [25] импульсного нейтронного источника ISIS (лаборатория Резерфорда — Апшелтона, Великобритания). Низкоэнергетические нейтронные резонансы на Te ограничивали доступную область векторов рассеяния $Q = 4\pi \sin(\theta/\lambda)$ до 25 \AA^{-1} , где 2θ — угол рассеяния при нейтронной длине волны λ . Коррекция дифракционных данных включала поправки на рассеяние дифрактометра с контейнером, самопоглощение, многократное рассеяние и поправки на неупругое рассеяние [26]. В результате получали полный нейтронный структурный фактор $S_N(Q)$.

Эксперименты по высокоэнергетической рентгеновской дифракции осуществлялись на станции 6-ID-D [27] синхротронного фотонного источника APS (Аргонская национальная лаборатория, США). Энергия используемых рентгеновских фотонов составляла 100.329 кэВ, обеспечивая область доступных векторов рассеяния Q до 30 \AA^{-1} . Для получения дифракционных картин от исследуемых образцов использовался двумерный детектор PerkinElmer model 1621. Дифракционные данные анализировались с помощью программы Fit2D [28]. Для получения полного рентгеновского структурного фактора $S_X(Q)$ использовались стандартные процедуры [29, 30], включающие вычитание фонового спектра детектора, поправки на геометрию и

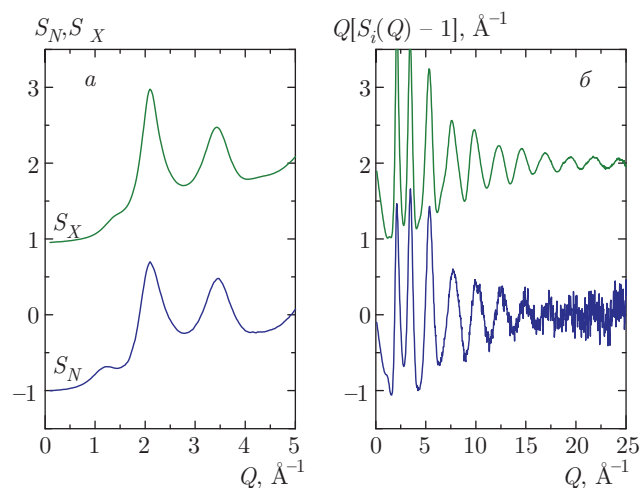


Рис. 1. *a*) Рентгеновский $S_X(Q)$ и нейтронный $S_N(Q)$ структурные факторы в области малых векторов рассеяния $Q \leq 5 \text{ \AA}^{-1}$ и *б*) приведенные структурные факторы $Q[S_i(Q) - 1]$, где $i = N$ или $i = X$, при $Q \leq 25 \text{ \AA}^{-1}$ для стеклообразного As_2Te_3 . Нейтронный структурный фактор приведен для образца закаленного стекла, рентгеновский — для образца после обработки высоким гидростатическим давлением 8.3 ГПа

различную эффективность элементов детектора, поправки на самопоглощение и комптоновское рассеяние.

Спектры комбинационного рассеяния измерялись на рамановском микроскопе-спектрометре LabRam HR (Horiba Jobin Yvon) с использованием когерентного излучения с длиной волны 785 нм. Стеклообразное соединение As_2Te_3 легко плавится и кристаллизуется под лазерным пучком [8], поэтому мощность твердотельного лазерного диода была ограничена значениями $200\text{--}300$ мкВт. До и после рамановских измерений выбранный участок на поверхности образца контролировался на отсутствие видимых изменений. Каждый образец измерялся в трех-четыре разных местах, чтобы убедиться в воспроизводимости результатов.

Полученные беспористые образцы стекол имели плотность 5.55 г/см^3 . Все образцы стекол — «закаленные» стекла, «горячепрессованные» стекла и стекла после экспериментов при высоких давлениях имели типичную для стекол структуру и не содержали примеси кристаллической фазы (рис. 1). Образцы для измерений под давлением представляли собой параллелепипеды со сглаженными ребрами. При исследовании сжимаемости использовались образцы размерами $3 \times 2 \times 1.5 \text{ мм}^3$, при измерении электросопротивления — $2.5 \times 1 \times 0.7 \text{ мм}^3$.

Эксперименты при высоком давлении проводились в аппарате типа Торойд [31] с диаметром центральной лунки 15 мм. Измерения объема стеклообразных образцов в условиях гидростатического давления осуществлялись с помощью тензометрической методики [32]. 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 $10-10^7$ 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, работы [33, 34]).

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 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.

При исследовании кинетики уплотнения стекол при фиксированном давлении давление в процессе измерения поддерживалось постоянным с точностью ± 2 МПа.

Электросопротивление стекол измерялось четырехточечным методом. Для пайки контактов был экспериментально подобран низкотемпературный припой — трехкомпонентная эвтектика In–Bi–Sn (3 : 1 : 1 по атомным долям). Как выяснилось позднее, близкий состав имеет сплав Филдса (Field's alloy). Жало паяльника изготавливалось из эвтектического сплава Ag–Cu (72 ат.% Ag). Пайка проводилась при температуре около 70 °С. Кроме того, для измерения сопротивления на релаксирующих образцах после снятия давления в качестве припоя применялся насыщенный (при комнатной температуре) раствор индия в галлии. Пайка проводилась при комнатной температуре, и измерения велись на жидких контактах. Удельное электросопротивление получалось пересчетом сопротивления к начальным размерам образцов. Возможная ошибка данных по удельному

электросопротивлению определяется неточностями определения геометрического фактора образцов и оценивается как ± 10 %.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения объема проводились при непрерывном изменении давления со скоростью 0.07–0.12 ГПа/мин при увеличении давления и 0.03–0.05 ГПа/мин при его уменьшении. Для построения барических зависимостей точки прореживались — выбирались данные с шагом по давлению в 0.025 ГПа, что позволяет получить практически сплошную кривую, не требующую интерполяции. Барические зависимости объема стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ для трех разных образцов представлены на рис. 2. Видно, что кривые сжатия не аппроксимируются единым простым уравнением состояния, упругое поведение наблюдается лишь до давлений 1 ГПа. В диапазоне давлений 2–3.5 ГПа наблюдается ано-

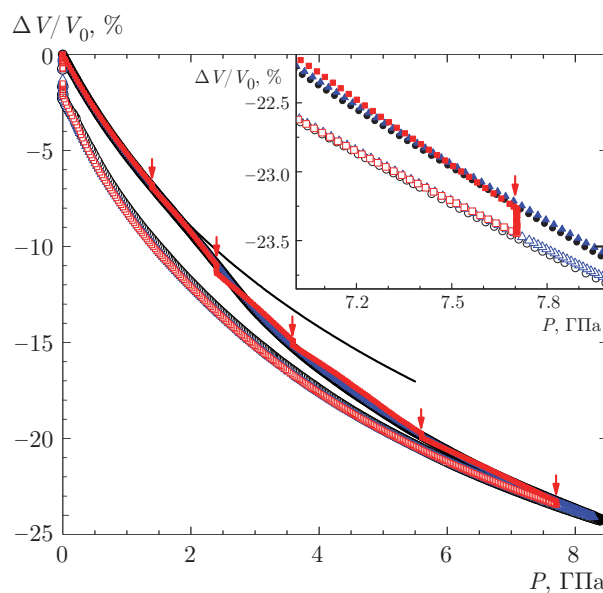


Рис. 2. (В цвете онлайн) Барические зависимости объема горячепрессованного стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при увеличении (темные символы) и уменьшении (светлые символы) давления. Показаны результаты трех экспериментов. В одном из экспериментов исследовалась кинетика уплотнения стекла при фиксированном давлении в точках, отмеченных стрелками. Сплошная линия получена подгонкой начальных участков (0–1.2 ГПа) зависимостей $V(P)$ уравнением Мурнагана ($B_0 = 15.8 \pm 0.15$, $dB/dP = 6.1 \pm 0.2$). На вкладке представлена «луна» области вблизи максимального давления, где на одном из образцов исследовалась кинетика уплотнения

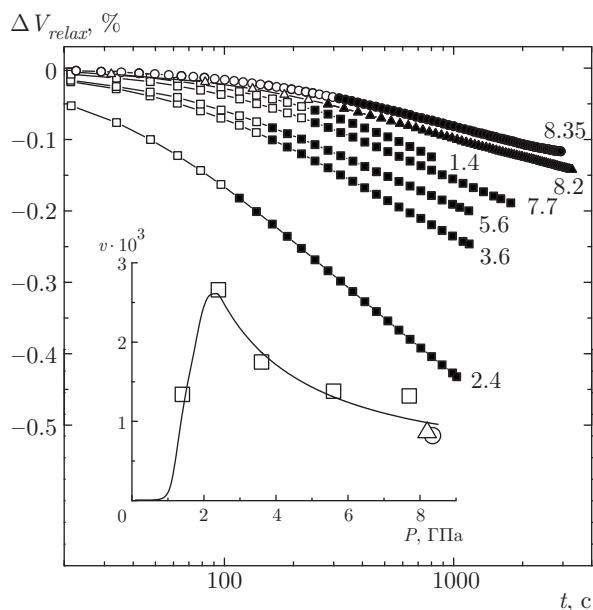


Рис. 3. Релаксация объема стеклообразного $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при фиксированном давлении. Цифры около кривых соответствуют давлению экспозиции в гигапаскалях. На вставке представлена зависимость скорости релаксации от давления, которая определялась как $v = -d(V/V_0)/d(\lg t)$ на линейном участке временных зависимостей (темные символы)

мальное уменьшение объема, дополнительный рост плотности по сравнению с продолжением кривой сжатия с тем же модулем при этом размытом превращении составляет примерно 2%. Гистерезис по давлению между кривыми сжатия и разгрузки по сравнению с другими халькогенидными стеклами невелик, остаточное уплотнение не превышает 2%, при этом объем релаксирует к исходным значениям при нормальных условиях за несколько месяцев. Для демонстрации точности измерений на вставке к рис. 2 показаны участки барических зависимостей объема стекол вблизи максимального давления. 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 отсутствовали.

При давлениях выше 1 ГПа для стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ наблюдается заметная зависимость объема от времени при фиксированном давлении (релаксация) (рис. 3), при этом изменение объема на больших временах пропорционально логарифму времени. От-

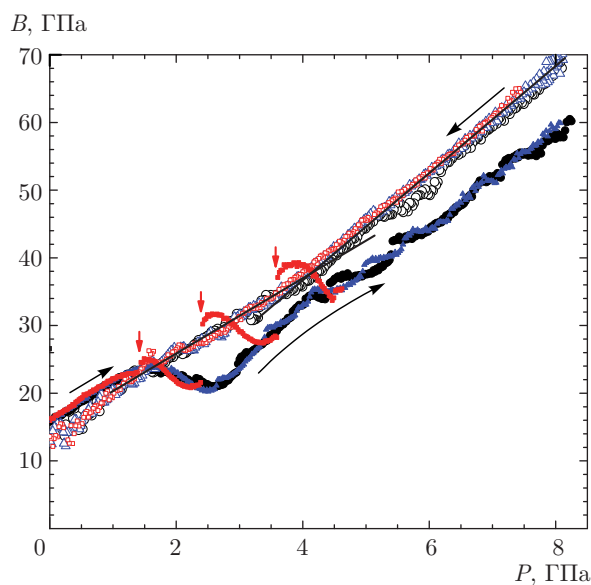


Рис. 4. (В цвете онлайн) Кажущиеся объемные модули стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, полученные из исходных данных $V(P)$ как $B = -V(dP/dV)_T$ при увеличении (темные символы) и уменьшении (светлые символы) давления. Сплошные линии подчеркивают излом на барической зависимости объемного модуля при уменьшении давления. Цвета и символы, которыми представлены результаты различных экспериментов, соответствуют обозначениям на графиках $V(P)$ на рис. 2. Вертикальными стрелками отмечены точки, в которых в одном из экспериментов измерялись зависимости объема от времени

клонение 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 резкий максимум при 2.5 ГПа (см. вставку к рис. 3), при этом максимальная интенсивность релаксации по абсолютным значениям близка к соответствующим максимальным значениям для стекол GeSe_2 , для которых наблюдаются смена типа связности структурных тетраэдров от «общего ребра» к «общей вершине» и переход к легкосжимаемой сетке в узком интервале давлений [34].

Высокая чувствительность тензометрического метода позволяет получить эффективные объемные модули сжатия стекол прямым дифференцированием по точкам без дополнительной обработки. На рис. 4 представлены модули сжатия для стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ в зависимости от давления. Линейный рост объемного модуля сжатия с давлением наблюдается до 1 ГПа. На начальном участке модуль

сжатия $B = 15.8 \pm 0.15$ ГПа, его производная по давлению $dB/dP = 6.1 \pm 0.2$. Ранее модуль сжатия для стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ никем не измерялся. Для других халькогенидных стекол на основе мышьяка имеются следующие значения: $B = 14.5$ ГПа для стеклов $g\text{-As}_2\text{Se}_3$, $B = 13.3$ ГПа для стеклов $g\text{-As}_2\text{S}_3$ [18]. При дальнейшем увеличении давления наблюдаются уменьшение производной dB/dP и переход к отрицательной производной (смягчение модуля). При этом происходит интенсивная релаксация объема, продолжающаяся 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 [33–35]. Максимальное смягчение релаксирующего модуля наблюдается при 2.5 ГПа, т.е. при том же давлении, что и максимальная скорость релаксации. 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. 4). Небольшие нерегулярности в значениях релаксирующего модуля воспроизводят вариации скорости изменения давления в той области, где есть релаксация. При давлении выше 4.5 ГПа при сжатии наблюдается уменьшение наклона барической зависимости эффективного модуля сжатия (дополнительное смягчение модуля), связанное, по-видимому, с «включением» новых релаксационных процессов. При этом скорость релаксации при изобарических измерениях после быстрого уменьшения при росте давления от 2.5 ГПа до 3.6 ГПа выходит на плато.

При сбросе давления стекла ведут себя упруго вплоть до 1.5 ГПа, модуль сжатия при этом соответствует отрелаксированным значениям. 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. Интересно, что барическая зависимость отрелаксированного модуля сжатия при снижении давления претерпевает излом при 4 ГПа, при этом значения dB/dP уменьшаются от 8 до 5.5. Для других стекол такое поведение отрелаксированного модуля при снижении давления ранее не наблюдалось. Значения модуля сжатия для стекол

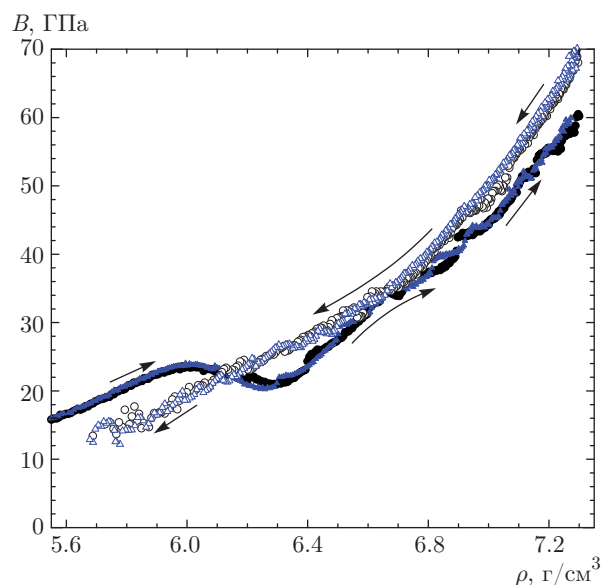


Рис. 5. (В цвете онлайн) Кажущиеся объемные модули стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при увеличении (темные символы) и уменьшении (светлые символы) давления для двух экспериментов, пересчитанные из исходных данных как функции плотности образцов. Цвета и символы для различных экспериментов соответствуют обозначениям на рис. 2, 4

$g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при сбросе давления близки к соответствующим значениям модуля после изобарических релаксаций на этапе подъема давления (см. рис. 4), что свидетельствует об одинаковой структуре ближнего порядка данных стекол на этапах роста и снижения давления. В тех случаях, когда структура ближнего порядка в стеклах при одном и том же давлении не совпадает на этапах подъема и сброса давления, совпадения отрелаксированных модулей, естественно, не наблюдается (см. обсуждение в работах [34, 35]).

На рис. 5 представлены эффективные объемные модули сжатия для стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ в зависимости от плотности. Обнаружен неожиданный факт — почти полное совпадение модулей объемного сжатия на этапах подъема и сброса давления в диапазоне плотностей 6.55–6.7 г/см³ и их расхождение при менее и более высоких плотностях. Для других стекол такого «слипания» кривых для модулей ранее не наблюдалось. Рисунок 5 отчетливо демонстрирует наличие нескольких интервалов (и, возможно, каналов) релаксации в стекле $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при высоких давлениях.

На рис. 6 представлены барические зависимости электросопротивления стекол. При этом исследовались как закаленные стекла, так и горячепрессованные образцы. Начальные сопротивления

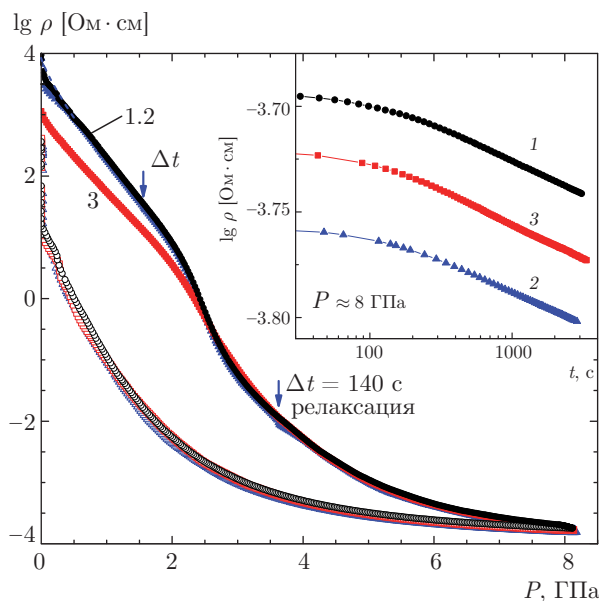


Рис. 6. (В цвете онлайн) Барические зависимости удельного электросопротивления стеклообразного $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при увеличении (темные символы) и уменьшении (светлые символы) давления. Показаны результаты трех экспериментов. Эксперименты 1 и 2 проводились на исходных закаленных образцах стекол, а эксперимент 3 — на горячепрессованном образце. В эксперименте 2 были сделаны две кратковременные остановки в районе 1.5 и 3.5 ГПа (отмечены стрелками) для оценки кинетики. На вставке представлена кинетика изменения электросопротивления при максимальном давлении (установившийся режим показан темными символами). Графики получены проектированием экспериментальных точек на линию $P = 8$ ГПа вдоль наклона $d(\lg \rho)/dP = -0.0555$, измеренного при уменьшении давления

(при $T = 25^\circ\text{C}$) горячепрессованных стекол (1.25×10^3 Ом·см) на порядок величины меньше, чем у закаленных ($1 \cdot 10^4$ Ом·см). Электросопротивление стекол убывает экспоненциально с ростом давления до 1.5–2 ГПа. При $P < 0.4$ ГПа (штрихи на рис. 6) в случае закаленного стекла сказывается сдвиг образца передающей давление средой. Выше 2 ГПа скорость падения электросопротивления резко увеличивается, и в узком диапазоне давлений 2–3.5 ГПа, т.е. там же, где наблюдались наиболее интенсивные объемные изменения, оно уменьшается почти на три порядка величины. При давлениях выше 3 ГПа барические зависимости электросопротивления для различных типов стекол практически сливаются в одну. Различие в абсолютных величинах удельного электросопротивления для разных образцов с разной предисторией при максимальных давлениях не превышает 10%, что соответствует аб-

солютной точности измерений. Учитывая, что характерные значения сопротивления при минимальной металлической проводимости для халькогенидных стекол составляют $(1-2) \cdot 10^{-3}$ Ом·см [36] (критерий Мотта), можно заключить, что при давлении 5 ГПа происходит переход в металлическое состояние.

Помимо критерия Мотта для минимальной проводимости в пользу металлического состояния свидетельствуют также данные предыдущих исследований [20]. В работе [20] на основе температурных зависимостей электросопротивления при различных давлениях был сделан вывод о почти линейном уменьшении полупроводниковой щели до нуля при высоких давлениях. В то же время данные измерения были выполнены с очень большой ошибкой, и давление металлизации в данной работе было завышено почти в два раза. Барические зависимости электросопротивления и объема абсолютно гладкие, поэтому можно предположить (хотя это не доказательство), что металлизация происходит плавно без кристаллизации. Единственным заметным эффектом в этой области давлений является излом на барической зависимости релаксирующего модуля (см. рис. 4). Предположительно, металлизация может ускорять процессы структурной релаксации за счет снижения потенциальных барьеров для перескоков атомов между различными локальными конфигурациями. При дальнейшем сжатии сопротивление продолжает медленно падать, достигая значений $1.7 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при 8.1 ГПа. Как и для объема, для сопротивления вплоть до максимальных давлений наблюдается логарифмическая по времени релаксация (см. вставку на рис. 6). Изменения объема на 1% на релаксационных зависимостях при максимальных давлениях соответствуют росту электропроводности примерно в два раза. Обратный переход металл–диэлектрик при сбросе давления наблюдается при 3 ГПа. После сброса давления образцы имели электросопротивление на два и на три порядка меньше электросопротивления исходных соответственно горячепрессованных и закаленных образцов, несмотря на то, что остаточное уплотнение составляло лишь 2% (рис. 6).

На рис. 7 для сравнения наряду с данными для одного из закаленных образцов показаны ранние литературные данные для аморфных пленок и объемных стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, полученные в негидростатических условиях. Видно, что предыдущие измерения были выполнены с большой ошибкой. Это, вероятно, связано как с влиянием сильных сдвиговых напряжений, так и с проблемами получения надеж-

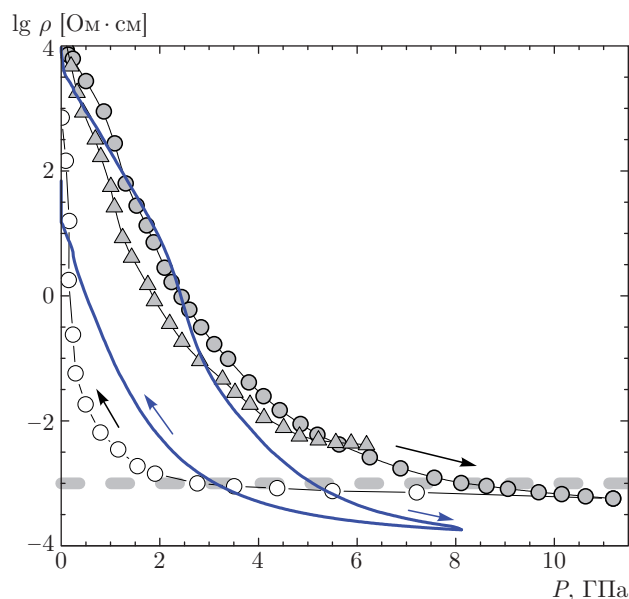


Рис. 7. Литературные данные для электросопротивления стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$: треугольники — по данным работы [22]; кружки — по данным работы [20] при увеличении (темные символы) и уменьшении (светлые символы) давления в сравнении с результатами настоящей работы (сплошные линии). Серой штриховой линией показан уровень сопротивления 10^3 Ом·см, соответствующий критерию металлизации Мотта

ных контактов (в работе [22] большая часть измерений проводилась по двухточечной схеме). Барические зависимости при снижении давления в работе [20] также были измерены с очень большой ошибкой, что может быть связано как с негидростатическими условиями, так и с плохой градуировкой камеры на обратном ходу.

Долговременная выдержка после сброса давления при нормальных условиях сопровождается ростом величины сопротивления на 1.5–2 порядка (!), что приводит к значениям, характерным для отрелаксированных горячепрессованных образцов. Временные зависимости объема и сопротивления образцов при нормальных условиях представлены на рис. 8. Интересно, что логарифмическая релаксация как плотности, так и электросопротивления наблюдается в большом диапазоне времен с возможной тенденцией к насыщению лишь при временах свыше 10^7 с (см. рис. 8).

Представляло интерес также сравнить темп изменения электросопротивления при разных условиях, отнесенного к фиксированному изменению объема, например, на 1%. Оказалось, что скорость изменения проводимости в зависимости от объема при

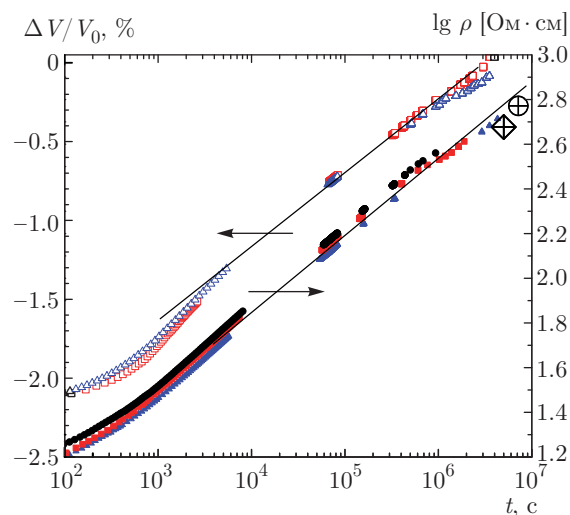


Рис. 8. (В цвете онлайн) Релаксация объема и удельного электросопротивления образцов стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ после снятия давления. Крупные символы — результаты измерения электросопротивления на двух разных образцах, оставшихся после измерений $V(P)$ и релаксации объема

росте и сбросе давления существенно меньше, чем при изобарических релаксациях (рис. 9). Так, например, при максимальных давлениях рост плотности при сжатии на 1% приводит к падению электросопротивления на 25%, тогда как при изобарической выдержке этот же рост плотности соответствует падению электросопротивления в два раза. При снижении усилия в области минимальных давлений рост электросопротивления при уменьшении плотности на 1% составлял 70–120%, в то время как при релаксации при нормальном давлении этот рост достигал 570%. Эти данные свидетельствуют о том, что существенная часть релаксационных процессов происходит без изменения плотности.

Для интерпретации экспериментальных результатов по сжимаемости и электросопротивлению были проведены сравнительные структурные исследования на закаленных и горячепрессованных стеклах, а также на образцах после экспериментов при высоких давлениях. Структурные исследования проводились примерно через месяц после приготовления стекол. Структурные факторы всех трех групп стекол очень близки. Типичные нейтронный $S_N(Q)$ и рентгеновский $S_X(Q)$ структурные факторы стеклообразного As_2Te_3 выше показаны на рис. 1. Они практически совпадают с известными в литературе. На кривых для приведенных структурных факторов $Q[S_i(Q) - 1]$, где $i = N$ или $i = X$, обнаруживаются отчетливые осцилляции в об-

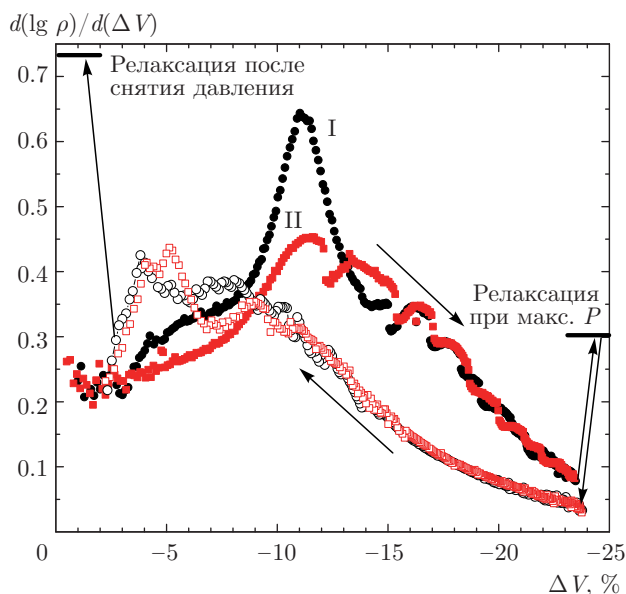


Рис. 9. (В цвете онлайн) Производные удельного электро-сопротивления как функции изменения объема (в процентах $\Delta V/V_0$) для закаленного (I) и горячепрессованного (II) образцов. Графики получены пересчетом данных двух экспериментов (рис. 6) по усредненным зависимостям $V(P)$ (рис. 2) при увеличении (темные символы) и уменьшении (светлые символы) давления. Цвета и символы, обозначающие различные эксперименты, совпадают с рис. 6. В конце обратного хода, при $\Delta V < 10\%$, точки сильно сглажены. Корректное построение сопротивления как функции объема в этой области невозможно из-за сильных релаксаций как объема, так и сопротивления. На графике отмечены также значения производной при релаксациях на максимальном давлении и после снятия давления, которые были получены как отношения установившихся скоростей релаксации удельного сопротивления и объема

ласти больших векторов рассеяния $Q \geq 20 \text{ \AA}^{-1}$, что свидетельствует об устойчивом локальном порядке в $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Основной особенностью зависимостей $S_N(Q)$ и $S_X(Q)$ при малых векторах рассеяния $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$ является первый острый дифракционный максимум (first sharp diffraction peak, FSDP), положение Q_0 которого различается в случаях рентгенодифракционных и нейтронодифракционных измерений (рис. 10a):

$$Q_0(N) = 1.15 \pm 0.04 \text{ \AA}^{-1}, \quad Q_0(X) = 1.28 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}.$$

Возможной причиной такого большого различия в положении FSDP являются значительный химический беспорядок в $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ [3–9, 15–17] и различная чувствительность теллура и мышьяка к электромагнитному и ядерному излучениям,

$$Z_{\text{Te}}/Z_{\text{As}} = 1.576, \quad \bar{b}_{\text{Te}}/\bar{b}_{\text{As}} = 0.881,$$

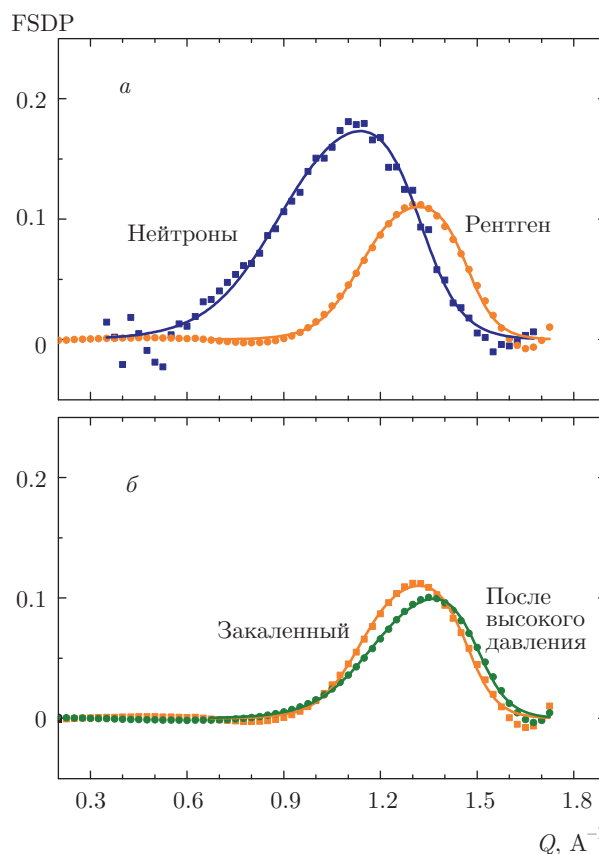


Рис. 10. a) Первый острый дифракционный максимум (FSDP) в закаленном стекле $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, полученный из нейтронных и рентгеновских данных. б) Влияние высокого давления на рентгеновский FSDP в стеклообразном As_2Te_3

где Z_j и \bar{b}_j соответствуют атомному номеру и когерентной длине нейтронного рассеяния элемента j .

Наиболее заметные различия для трех групп стекол касаются, в основном, первого предпика FSDP, который в образце после обработки гидростатическим давлением показал отчетливый сдвиг ($+0.05 \text{ \AA}^{-1}$) в область больших Q , более выраженную асимметрию и меньшую амплитуду пика (см. рис. 10б). Детальный анализ структурных данных для трех групп стекол представлен на рис. 11, где показаны полные корреляционные функции, полученные на основе структурных факторов (см. обсуждение ниже).

На рис. 12 приведены спектры рамановского рассеяния для двух типов образцов — закаленных и после обработки высоким давлением. Спектры сняты примерно через год после приготовления образцов. Видно небольшое, но отчетливое различие в спектрах, в три раза превышающее статистическую погрешность (см. обсуждение ниже).

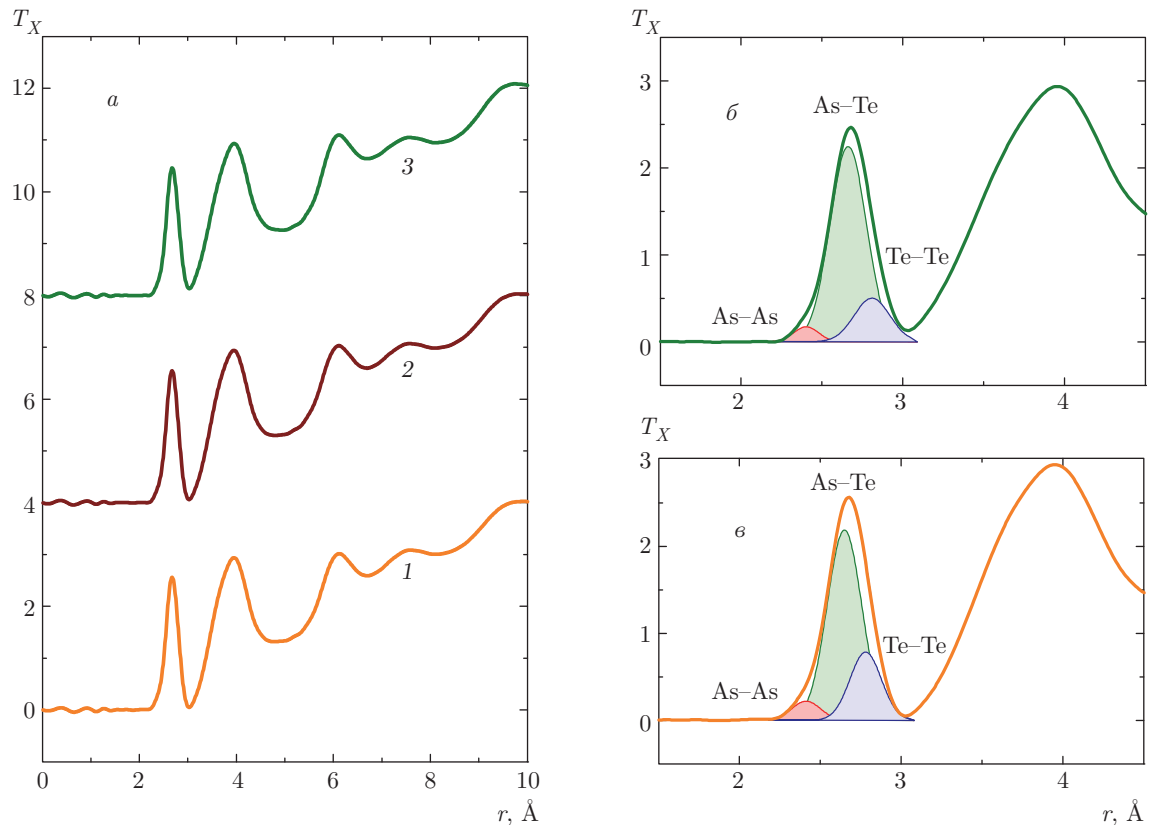


Рис. 11. (В цвете онлайн) *a*) Рентгеновские полные корреляционные функции $T_X(r)$ для закаленного стекла As_2Te_3 (кривая 1), горячепрессованного стекла (0.2 ГПа, 136 °С, кривая 2) и после цикла с максимальным давлением 8.3 ГПа (кривая 3). *б, е*) Типичные обработки пика ближайших соседей в стеклообразном As_2Te_3 после обработки под давлением 8.3 ГПа (*б*) и в закаленном образце (*е*); обозначения As-As, As-Te и Te-Te соответствуют указанным ближайшим соседям при расстоянии между ними около 2.40 Å, 2.65 Å и 2.80 Å

Наконец, для всех трех типов стекол были измерены температурные зависимости электросопротивления при нормальном давлении вблизи комнатной температуры (рис. 13). Видно, что самые большие значения электросопротивления и эффективной энергии активации имеют закаленные стекла, а самые малые значения электросопротивления имеют стекла после обработки высокими давлениями, причем для температурных зависимостей последних наблюдается сильная временная релаксация.

4. ОБСУЖДЕНИЯ И ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов об особенностях поведения стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при сжатии и об их металлизации, а также о разнице в структуре и свойствах трех групп стекол — закаленных, горячепрессованных и после обработки

высокими давлениями. Обсудим сначала особенности структуры и динамики трех групп стекол.

Положение FSDP позволяет оценить характеристическую длину среднего порядка в стекле $g\text{-As}_2\text{Te}_3$: $L \approx 2\pi/Q_0 = 4.9\text{--}5.5 \text{ \AA}$. В стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка подобные характеристические расстояния ассоциируются с периодической повторяемостью среднеразмерных корреляций As-As в сетке стекла, связанных с наличием колец As_nX_n , где $n < 20$. В кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 [37–39] кольца As_6X_6 (X = S, Se) являются единственным элементом среднего порядка в отличие от кристаллического теллурида мышьяка. К сожалению, как уже говорилось, в литературе отсутствуют как детальное описание неупорядоченной сетки $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, так и структурные модели для данного стекла.

Преобразование Фурье с использованием функции Лорча [40] дает полные корреляционные функ-

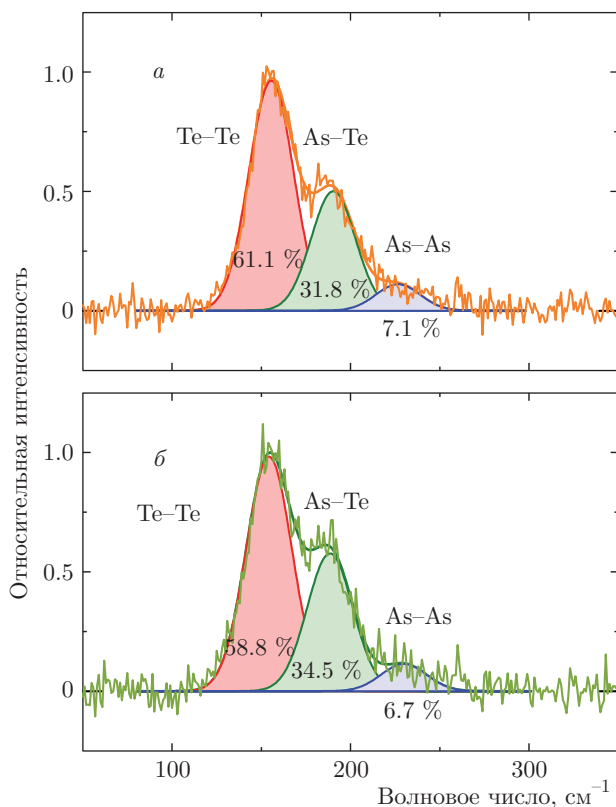
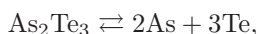


Рис. 12. (В цвете онлайн) Типичные рамановские спектры закаленного стекла (а) и стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ после цикла с максимальным давлением 8.3 ГПа (б). Симметричные валентные колебания при 150 см^{-1} (Te-Te), 190 см^{-1} (As-Te) и 230 см^{-1} (As-As) выделены соответственно красным, зеленым и синим цветом

ции в реальном пространстве, показанные выше на рис. 11. Первый асимметричный пик около 2.65 \AA соответствует ближайшим соседям в сетке стекла. Вторые и более отдаленные соседи характеризуются последующими пиками на кривых $T_X(r)$ в районе 4, 6, 7.5 и 9.5 \AA . Асимметричный профиль пика ближайших соседей соответствует нескольким типам межатомных корреляций. Отчетливое уширение пика в области малых $r \approx 2.40\text{ \AA}$ свидетельствует о наличии корреляций As-As и, следовательно, химического беспорядка в стехиометрическом стекле As_2Te_3 . Появление «неправильных» связей ассоциируется с частичной диссоциацией теллурида мышьяка в расплаве, приблизительно описываемой следующим упрощенным равновесием:



или, в терминах химических связей [8]:

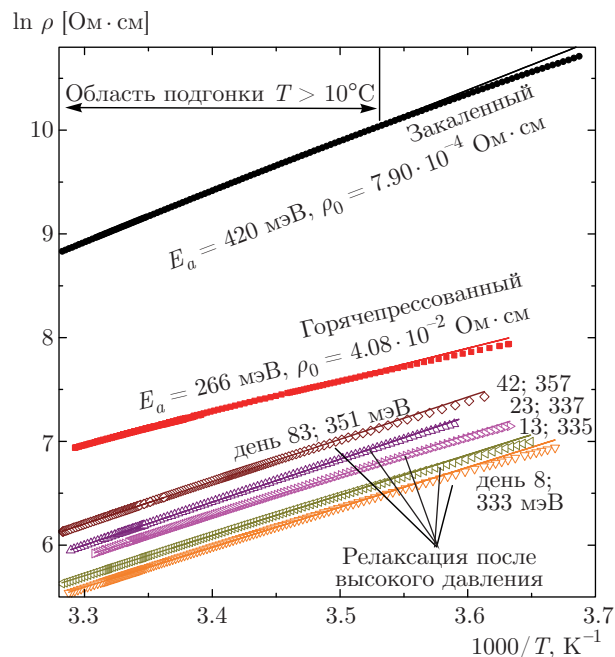


Рис. 13. (В цвете онлайн) Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов стеклообразного $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, измеренные до проведения экспериментов под давлением (темные символы) и после снятия давления (светлые символы). В последнем случае показано только несколько зависимостей для двух образцов с целью демонстрации общей тенденции и характерных масштабов релаксационных процессов (E_a — энергия активации)

Таким образом, пик ближайших соседей должен также включать корреляции Te-Te. Обработка недостаточно разрешенного пика тремя гауссианами без внешних ограничений не дает устойчивого решения. Разумная гипотеза состоит в фиксации суммарного координационного числа мышьяка

$$N_{\text{As-X}} = N_{\text{As-As}} + N_{\text{As-Te}} = 3,$$

что подтверждается данными EXAFS и аномально-го рентгеновского рассеяния на K -крае мышьяка [3, 6]. Такое ограничение обеспечивает устойчивые результаты подгонки, приведенные на рис. 11б,в и в таблице.

Полученные межатомные расстояния и координационные числа в целом соответствуют известным литературным данным для стекол и расплавов в системе As-Te при атмосферном давлении. Следует отметить, что суммарное координационное число теллура немного больше двух, что свидетельствует о наличии 10–15% трехкратно-координированного теллура в сетке стекла. Однако основной результат (см. таблицу) состоит в том, что химиче-

Таблица. Структурные параметры (ближайшие межатомные расстояния и парциальные координационные числа) стеклообразного As_2Te_3 : I — закаленный; II — горячепрессованный; III — после высокого давления

Образец	As-As		As-Te		Te-Te		$N_{Te-(As-Te)}$	Химический беспорядок
	$r, \text{Å}$	N_{As-As}	$r, \text{Å}$	N_{As-Te}	$r, \text{Å}$	N_{Te-Te}		
I	2.41	0.64	2.65	2.36	2.78	0.53	2.10	0.21
II	2.40	0.53	2.65	2.47	2.78	0.51	2.16	0.18
III	2.40	0.43	2.66	2.57	2.81	0.44	2.15	0.14

Примечание. Химический беспорядок определен как отношение числа гомополярных связей As-As к общему числу связей, As-Te и As-As, $N_{As-As}/(N_{As-As} + N_{As-Te})$. Средние стандартные отклонения вычисленных параметров составляют $\pm 0.01 \text{Å}$ для длин связей As-As и As-Te и $\pm 0.02 \text{Å}$ для Te-Te. Соответствующие погрешности для координационных чисел: ± 0.02 для N_{As-As} и N_{As-Te} , но ± 0.04 для N_{Te-Te} .

ский беспорядок в стеклообразном As_2Te_3 уменьшается после термического и особенно барического воздействий. Последний результат представляется несколько неожиданным, поскольку можно было ожидать увеличения химического беспорядка при высоком давлении и сопутствующей металлизации стекла. В частности, основная гипотеза, связанная с наличием значительного химического беспорядка в стеклообразном As_2Te_3 , базируется на металлизации стеклообразующего расплава при температурах, немного превышающих температуру ликвидуса [15–17]. К этому вопросу мы еще вернемся ниже.

Дополнительной проверкой полученных результатов является рамановская спектроскопия закаленных стекол и образцов после высокого давления. На рис. 12 показаны типичные рамановские спектры для двух типов образцов. В соответствии с известными литературными данными [8, 41–43] спектры показывают наличие трех основных фундаментальных мод: симметричные валентные колебания Te-Te на 155 см^{-1} , As-Te на 190 см^{-1} и As-As на 230 см^{-1} . Как и в случае рентгеновских данных, одновременное присутствие всех трех указанных колебательных мод в спектре стехиометрического стекла свидетельствует о значительном химическом беспорядке. При этом интенсивность «неправильных» валентных колебаний (As-As и Te-Te) в закаленном стекле больше, чем в образце после высокого давления (даже через год после обработки) в согласии с дифракционными результатами.

Таким образом, анализ структурных и рамановских данных (см. рис. 11б,в, 12 и таблицу) показывает, что наименьший химический беспорядок присущ образцам после обработки высокими давлениями, наибольший — у закаленных стекол, а промежуточный — у горячепрессованных стекол. На пер-

вый взгляд, это противоречит интуиции, поскольку металлизация под давлением обычно приводит к уменьшению степени ковалентности и росту химического беспорядка. Однако, с другой стороны, быстрое уменьшение температуры стеклования и кристаллизации с давлением [24] должно приводить к существенному ускорению локальной диффузии при сжатии. При давлениях 4–6 ГПа температуры размягчения и кристаллизации стекла могут стать немного выше комнатной. Можно предположить, что под давлением происходит «залечивание» дефектов и химического беспорядка даже более интенсивное, чем при отжиге стекол при низких давлениях. Микроскопический механизм такого упорядочения в процессе структурного перехода можно описать следующим образом. Потенциальная энергия «неправильных» атомов сетки должна быть немного больше, чем «правильных», возможно, соответствующие барьеры немного ниже и, как следствие, вероятность прыжка «неправильного» атома в новое положение при структурной перестройке сетки будет выше чем «правильного».

Другой контринтуитивный факт состоит в том, что образцы с меньшим химическим беспорядком имеют меньшую величину электросопротивления (см. рис. 13). Можно предположить, что большое количество неправильных соседей и дефектов приводит к более высокой степени локализации носителей и росту щели за счет уменьшения подвижности, несмотря на формально более высокую «металличность» (число соседей Te-Te). В качестве косвенного аргумента можно отметить, что закаленные образцы имели сопротивление $9.9 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, энергию активации $E_a = 420 \text{ мэВ}$ и эффективное значение $\rho_0 = 7.9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, в то время как горячепрессованные образцы имели на порядок меньшее сопро-

тивление ($1.25 \cdot 10^3$ Ом·см при $T = 25^\circ\text{C}$), но значительно меньшую энергию активации $E_a = 266$ мэВ и, соответственно, почти на два порядка большее значение $\rho_0 = 4.1 \cdot 10^{-2}$ Ом·см. Отметим, что приводимые значения E_a соответствуют диапазону температур 10–30 °С, зависимость $\ln \rho(1/T)$ заметно нелинейная, кажущаяся щель увеличивается с ростом температуры.

Кроме того, образцы после обработки высокими давлениями, с точки зрения поведения плотности и особенно электросопротивления, очень интенсивно релаксируют при нормальных условиях (см. рис. 8, 13). Очевидно, что и структура данных образцов будет существенно зависеть от времени. Напомним, что структурные исследования всех трех типов образцов проводились примерно через месяц после их приготовления, в то время как рамановские исследования — почти через год. Очевидно, что количественное сравнение доли «неправильных» связей не может проводиться корректно для образцов с разной предысторией.

Что касается поведения стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при сжатии, аномалии плотности и электросопротивления при давлениях 2–3.5 ГПа являются однозначными проявлениями полиаморфизма. Вместе с тем малая величина объемной аномалии (около 2%) и совпадение отрелаксированных модулей сжатия на прямом ходу и на обратном свидетельствуют о практически неизменной структуре ближнего порядка стекол (в отличие, например, от стекол $g\text{-GeO}_2$ [33]) и о неизменном среднем координационном числе. Можно предположить, что при сжатии происходят изменение структуры промежуточного порядка, в том числе типа связности полиэдров, а также процессы химического упорядочения (разупорядочения).

Заметим, что резкое смягчение эффективного модуля сжатия стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при давлениях 2–2.5 ГПа во многом аналогично поведению стекол $g\text{-GeSe}_2$ [34]. Можно предположить, что так же, как и для стекол $g\text{-GeSe}_2$, происходит смягчение локальных упругих констант для структурных единиц, представляющих объединенные вдоль ребер пирамиды $\text{AsTe}_{3/2}$ (для GeSe_2 это, соответственно, — тетраэдры). Аморфная сетка для стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ строится как на основе пирамидок $\text{AsTe}_{3/2}$, объединенных вдоль ребер, так и вдоль вершин (более детальная структурная модель рассмотрена в конце статьи). Интенсивные процессы релаксации в стеклах $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ при давлениях 2–2.5 ГПа, по-видимому, связаны со сменой типа связности пирамид от «общего ребра» к «общей вершине» (в случае $g\text{-GeSe}_2$ — это установленный факт). По-

лиаморфизм сопровождается очень резким уменьшением электросопротивления — почти на три порядка величины при изменении давления от 2 до 3.5 ГПа. Вместе с тем имеются существенные различия в поведении данных двух стекол. Для стекол $g\text{-GeSe}_2$ насыщение роста и последующее смягчение упругих модулей в диапазоне 1.5–3 ГПа происходят в упругом режиме практически без релаксации, и лишь при дальнейшем росте давления начинаются интенсивные релаксационные процессы (в диапазоне 3–5 ГПа). В стеклах $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ релаксационные процессы и смягчение эффективного модуля сжатия начинаются практически одновременно при давлениях выше 1 ГПа.

Низкая температура стеклования и высокая подвижность атомов приводят к тому, что образцы при давлениях 3–3.5 ГПа «забывают» о предыстории, и электросопротивление для разных исходных образцов (закаленных и горячепрессованных) выходит на общую зависимость (см. рис. 6). При дальнейшем росте давления, по-видимому, имеет место плавное изменение промежуточного порядка без существенного изменения координации. Металлизация стекол As_2Te_3 имеет место при давлении 5 ГПа, что в два раза меньше, чем считалось ранее. Большая ошибка в предыдущих измерениях [20, 22], как уже отмечалось, была связана с негидростатическими условиями и плохими измерительными контактами. В широком интервале давлений 5–8.5 ГПа стекла As_2Te_3 находятся в металлическом состоянии.

Интересным эффектом, обнаруженным в настоящей работе, является излом на барической зависимости отрелаксированного объемного модуля при уменьшении давления в районе 4 ГПа. В исследованных нами ранее оксидных и халькогенидных стеклах (см., например, работы [33–35]) ничего похожего не наблюдалось. В этой области давлений на обратном ходу нет никаких заметных структурных превращений и релаксаций, а удельное сопротивление имеет значение $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Возможным объяснением этого эффекта является появление дополнительного вклада в энергию от газа свободных электронов при давлениях выше 4 ГПа (и сопротивлении ниже $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см). Сама величина удельного сопротивления при этом кроссовере в известной мере произвольная. Она определяется относительным вкладом этой дополнительной металлической связи по отношению к ковалентной. В этом смысле величину $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см также можно рассматривать как критерий металлизации. Величина «металлического» вклада в межатомное взаимодействие сильно меняется с давлением: сопротивление при сбросе

давления изменяется в три раза в области металлической фазы в диапазоне 4–8 ГПа. Именно этим может объясняться большая барическая производная объемного модуля (приблизительно 8) в сравнении с обычными металлами, у которых концентрация электронов проводимости слабо зависит от давления.

Остаточное уплотнение (около 2%) и аномально низкое электросопротивление (порядка 10 Ом·см) сразу после сброса давления связаны с частичной необратимостью превращения (возможно, изменения типа связности пирамид $\text{AsTe}_{3/2}$). Аморфная сетка релаксирует к квазиравновесному состоянию при долговременной выдержке (10^7 с) при нормальных условиях.

Отсутствие структурных моделей стеклообразного теллурида мышьяка затрудняет детальную интерпретацию дифракционных и рамановских результатов. К тому же кристаллический As_2Te_3 сильно отличается по структуре от аурипигмента, моноклинного As_2S_3 [37], или его триклинного диморфа [38], а также селенидного аналога аурипигмента, моноклинного As_2Se_3 [39]. Сульфидные и селенидные полуторные халькогениды As_2X_3 обладают слоистой структурой, в которой двумерные слои образованы кольцами As_6X_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 [44]. Моноклинная решетка стабильного при атмосферном давлении $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ образована лентами $(\text{As}_4\text{Te}_6)_\infty$, в которых атомы мышьяка занимают октаэдрические As(2) и тригональные As(1) позиции с широким распределением межатомных расстояний, $2.82 \pm 0.11 \text{ \AA}$ [45–48]. В жидком и стеклообразном теллуридах мышьяка межатомные расстояния существенно меньше, $2.65 \pm 0.03 \text{ \AA}$ [3–17] (см. также таблицу). Это означает, что топология кристаллической решетки перестраивается при плавлении, давая альтернативную систему связей.

В качестве рабочей гипотезы рассмотрим образование двух химически-упорядоченных мотивов в сетке стекла, связанных с трансформацией лент $(\text{As}_4\text{Te}_6)_\infty$ (рис. 14). Устанавливая предел химически-связанных/несвязанных атомных пар As–Te при 2.85 \AA , лента $(\text{As}_4\text{Te}_6)_\infty$ распадается на три цепочки: центральную, состоящую из пирамидок $\text{ES-AsTe}_{3/3}$, связанных ребрами, и две латеральные, состоящие из структурных единиц $\text{CS-AsTeTe}_{2/3}$, связанных вершинами. Центральный мотив трансформации: $\text{ES-AsTe}_{3/3}$ теряет каждый

третий атом мышьяка, трансформируясь в цепочку (рис. 14б), состоящую из пирамидок $\text{AsTe}_{3/2}$, попеременно связанных ребрами или вершинами. Две боковые цепи с оставшимися атомами мышьяка сшиваются, образуя новую ленту As–Te, состоящую из колец As_3Te_3 и As_6Te_6 (рис. 14г).

Топологический и структурный беспорядок в расплаве, а затем в стекле неизбежно приведут к распределению размеров колец подобно стеклообразным сульфидам и селенидам мышьяка. Чрезвычайно близкие энергии связей As–As (134.2 кДж/моль), As–Te (137.0 кДж/моль) и Te–Te (137.9 кДж/моль) [49], частичная диссоциация As–Te при конечных температурах и металлизация расплава будут ответственны за химический беспорядок в стеклах.

Имеется ряд экспериментальных данных, которые подтверждают данную гипотезу. Первый острый дифракционный максимум (FSDP) в нейтронных и рентгеновских данных свидетельствует о том, что среднеразмерные корреляции As–As присутствуют в стеклообразном As_2Te_3 , так же как в сульфидных и селенидных стеклах. Об этом, в частности, говорят амплитуды FSDP, $A_0(N)$ и $A_0(X)$, в нейтронном и рентгеновском структурных факторах. Отношение $A_0(N)/A_0(X) = 1.7$ близко к соотношению $W_{\text{AsAs}}(N)/W_{\text{AsAs}}(X) = 2.5$, где $W_{\text{AsAs}}(N)$ и $W_{\text{AsAs}}(X)$ соответствуют нейтронному и рентгеновскому весовым коэффициентам корреляций As–As в определении $S_N(Q)$ и $S_X(Q)$ с использованием формализма Фабера–Займана [50]:

$$S_N(Q) - 1 = \Sigma_{ab} W_{ab}(N) [S_{ab}(Q) - 1] = \\ = \Sigma_{ab} c_a c_b \frac{\bar{b}_a \bar{b}_b}{|\Sigma_a c_a \bar{b}_a|^2} [S_{ab}(Q) - 1],$$

$$S_X(Q) - 1 = \Sigma_{ab} W_{ab}(X) [S_{ab}(Q) - 1] = \\ = \Sigma_{ab} c_a c_b \frac{f_a(Q) f_b(Q)}{|\Sigma_a c_a \bar{b}_a|^2} [S_{ab}(Q) - 1],$$

где значения $S_{ab}(Q)$ соответствуют парциальным структурным факторам для атомных пар As–As, As–Te и Te–Te; $f_a(Q)$ — рентгеновский атомный фактор рассеяния элемента a , зависящий от Q , $f_a(0) = Z_a$. Численное различие, как и различные положения FSDP, $Q_0(N)$ и $Q_0(X)$, связаны со вторым вкладом в первый острый дифракционный максимум, происходящим от корреляций Te–Te, более заметных в рентгеновских данных, $W_{\text{TeTe}}(N)/W_{\text{TeTe}}(X) = 0.6$. Среднеразмерные корреляции As–As определяются статистикой колец

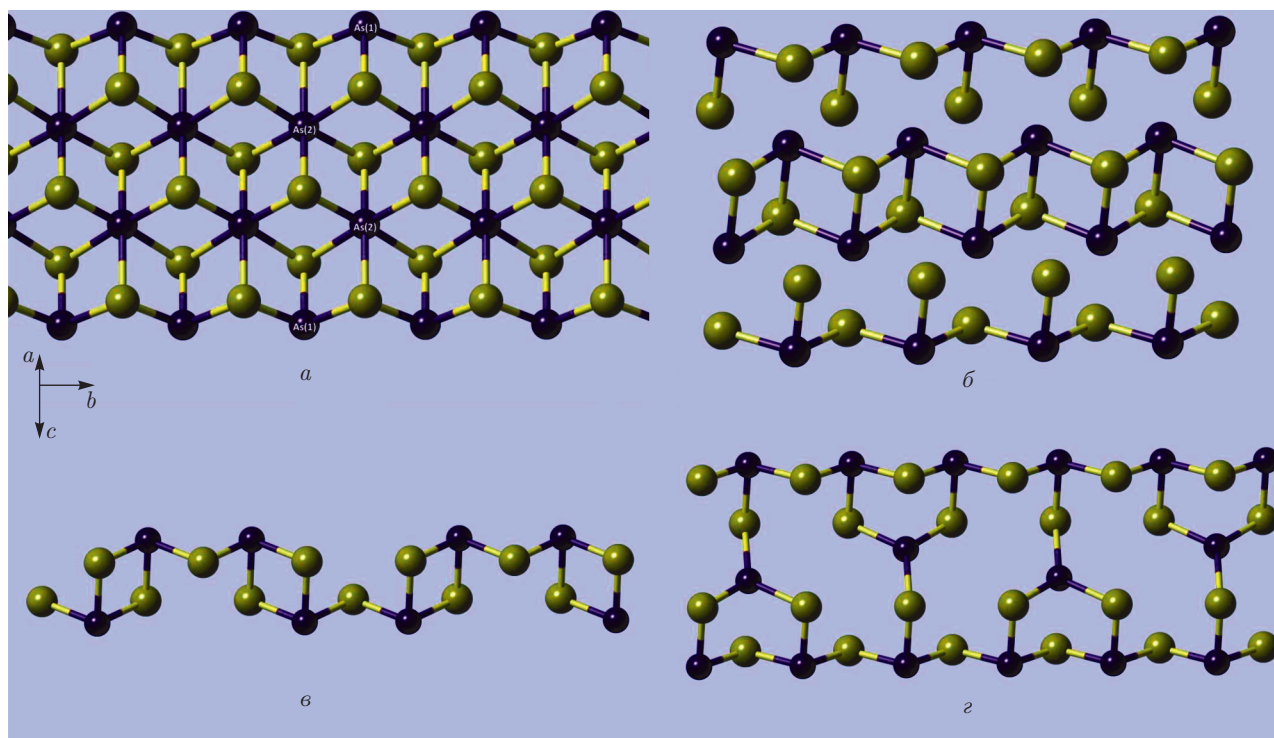


Рис. 14. Гипотетическая трансформация ленты $(As_4Te_6)_\infty$ в кристаллическом $\alpha-As_2Te_3$ с образованием двух химически-упорядоченных мотивов в стеклообразном $g-As_2Te_3$: *а* — изолированная лента $(As_4Te_6)_\infty$ содержит октаэдрические As(2) и тригональные As(1) позиции мышьяка с широким распределением межатомных расстояний As–Te, $2.82 \pm 0.11 \text{ \AA}$; *б* — предел «химически-связанные (ближайшие)/несвязанные (вторые) соседи As–Te» установлен при 2.85 \AA ; изолированная лента $(As_4Te_6)_\infty$ при этом распадается на три цепочки: центральную, состоящую из пирамидок $ES-AsTe_{3/3}$, связанных ребрами, и две латеральные, состоящие из структурных единиц $CS-AsTeTe_{2/3}$, связанных вершинами. Центральный мотив $ES-AsTe_{3/3}$ теряет каждый третий атом мышьяка, трансформируясь в цепочку (*в*), состоящую из пирамидок $AsTe_{3/2}$, попеременно связанных ребрами или вершинами. *г*) Две боковые цепи с оставшимися атомами мышьяка сшиваются, образуя новую ленту As–Te, состоящую из колец As_3Te_3 и As_6Te_6

As_nTe_n , как и в стеклах $g-As_2S_3$ или $g-As_2Se_3$. Предварительные результаты авторов по структурному моделированию стеклообразного теллурида мышьяка с использованием функционала плотности (DFT) и метода обратного Монте-Карло (RMC) подтверждают приведенный анализ поведения предпика FSDP. Тем не менее причина уменьшения химического беспорядка после барического воздействия остается открытой и требует структурных измерений *in situ* — как дифракционных, так и спектроскопических.

Таким образом, прецизионные измерения объема и электросопротивления под давлением в гидростатических условиях позволили установить основные черты превращений в стеклах $g-As_2Te_3$. Имеются достаточно четко выраженные интервалы давлений: до 1 ГПа — нормальное упругое поведение; от 1 до 2 ГПа — начало неупругого поведения; от 2 до

3.5 ГПа — полиаморфное превращение, сопровождаемое сильным смягчением эффективного модуля сжатия и интенсивной логарифмической релаксацией плотности; от 3.5 до 8.5 ГПа — неупругое поведение с умеренной релаксацией и плавной металлизацией при 5 ГПа. Размытое превращение в данных стеклах обратимо лишь частично.

Для дальнейшего исследования полиаморфизма и металлизации в стеклах $g-As_2Te_3$ желательно провести детальные структурные исследования под давлением, а также расчеты *ab initio*. Однако, как уже говорилось выше, данные по ближайшему и промежуточному порядкам в стеклах $g-As_2Te_3$ противоречивы даже при нормальном давлении. Моделирование структуры стекол As_2Te_3 также пока не привело к удовлетворительному согласию с экспериментальными данными. В настоящей статье мы высказали лишь предварительные соображения

о структурных мотивах в данных стеклах и их возможном изменении при сжатии. Можно надеяться, что данная работа послужит стимулом для всестороннего экспериментального и теоретического изучения структуры и динамики стекол $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ как при нормальном, так и при высоких давлениях.

Авторы признательны Крису Бенмору (Dr. C. J. Benmore) за помощь в измерениях высокоэнергетической рентгеновской дифракции. Работа на Advanced Photon Source (Аргонская национальная лаборатория) частично поддерживалась Офисом фундаментальных исследований Департамента энергии США. Авторы благодарны Н. Ф. Боровикову и И. П. Зиброву за помощь при химическом и фазовом анализе образцов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-22-00093).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Wuttig and N. Yamada, *Nature Mater.* **6**, 824 (2007).
2. J. Cornet and D. Rossier, *J. Non-Cryst. Sol.* **12**, 85 (1973).
3. Q. Ma, D. Raoux and S. Benazeth, *Phys. Rev. B* **48**, 16332 (1993).
4. K. Abe, O. Uemura, T. Usuki et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **232–234**, 682 (1998).
5. G. Faigel, L. Granasy, I. Vincze, and H. de Waard, *J. Non-Cryst. Sol.* **57**, 411 (1983).
6. P. Jónvári, S. N. Yannopoulos, I. Kaban et al., *J. Chem. Phys.* **129**, 214502 (2008).
7. S. Sen, S. Joshi, B. G. Aitken, and S. Khalid, *J. Non-Cryst. Sol.* **354**, 4620 (2008).
8. A. Tverjanovich, K. Rodionov, and E. Bychkov, *J. Sol. St. Chem.* **190**, 271 (2012).
9. D. C. Kaseman, I. Hung, K. Lee et al., *J. Phys. Chem. B* **119**, 2081 (2015).
10. M. Dongol, T. Gerber, M. Hafiz et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6213 (2006).
11. T. G. Edwards, E. L. Gjersing, S. Sen et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **357**, 3036 (2011).
12. M. Tenhover, P. Boolchand, and W. J. Bresser, *Phys. Rev. B* **27**, 7533 (1983).
13. S. S. K. Titus, R. Chatterjee, S. Asokan, and A. Kumar, *Phys. Rev. B* **48**, 14650 (1993).
14. S. Sen, S. Soyer Uzun, C. J. Benmore, and B. J. Aitken, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 405401 (2010).
15. A. Tverjanovich, M. Yagodkina, and V. Strykanov, *J. Non-Cryst. Sol.* **223**, 86 (1998).
16. H. Endo, H. Hoshino, H. Ikemoto, and T. Miyanaga, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 6077 (2000).
17. C. Otjacques, J. Raty, F. Hippert et al., *Phys. Rev. B* **82**, 054202 (2010).
18. G. Parthasarathy and E. S. R. Gopal, *Bull. Mat. Sci.* **7**, 271 (1985).
19. S. Minomura, in: *Amorphous Semiconductors — Technologies and Devices*, ed. by Y. Hamakawa, North Holland, Amsterdam (1978), p. 245.
20. N. Sakai and H. Fritzsche, *Phys. Rev. B* **15**, 973 (1977).
21. И. В. Берман, Н. В. Брандт, И. Е. Костылева и др., *Письма в ЖЭТФ* **43**, 48 (1986).
22. G. Ramani, A. Giridhar, and A. K. Singh, *Phil. Mag. B* **39**, 385 (1979).
23. J. Kristofic, J. J. Mares, and V. Smid, *Phys. Stat. Sol. (a)* **89**, 333 (1985).
24. K. Ramesh, *J. Phys. Chem. B* **118**, 8848 (2014).
25. C. J. Benmore and A. K. Soper, *A Guide to Performing Experiments on the Small Angle Neutron Diffractometer for Amorphous and Liquid Samples at ISIS*, Rutherford-Appleton Laboratory Report (1998).
26. A. C. Hannon, W. S. Howells, and A. K. Soper, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **107**, 193 (1990).
27. O. L. G. Alderman, M. Liška, J. Macháček et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 553 (2016).
28. A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland et al., *High Press. Res.* **14**, 235 (1996).
29. C. N. J. Wagner, *J. Non-Cryst. Sol.* **31**, 1 (1978).
30. L. B. Skinner, C. J. Benmore, and J. B. Parise, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **662**, 61 (2012).
31. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, *High Press. Res.* **24**, 371 (2004).
32. O. B. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, *High Press. Res.* **10**, 523 (1992).

33. O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 999 (1998).
34. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O. B. Tsiok, *Phys. Chem. B* **120**, 358 (2016).
35. В. В. Бражкин, О. Б. Циок, Ё. Катаяма, Письма в ЖЭТФ **89**, 285 (2009).
36. V. V. Struzhkin, A. F. Goncharov, R. Caracas et al., *Phys. Rev. B* **77**, 165133 (2008).
37. D. J. E. Mullen and W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **136**, 48 (1972).
38. A. R. Kampf, R. T. Downs, R. M. Housley et al., *Miner. Mag.* **75**, 2857 (2011).
39. A. C. Stergiou and P. J. Rentzeperis, *Z. Kristallogr.* **173**, 185 (1985).
40. E. Lorch, *J. Phys. C* **2**, 229 (1969).
41. J. S. Lannin, *Phys. Rev. B* **15**, 3863 (1977).
42. J. R. Magana and J. S. Lannin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2398 (1983).
43. A. Mendoza-Galván, E. García-García, Y. V. Vorobieva, and J. González-Hernández, *Microelectron. Eng.* **51–52**, 677 (2000).
44. S. I. Simdyankin, S. R. Elliott, Z. Hajnal et al., *Phys. Rev. B* **69**, 144202 (2004).
45. G. J. Carron, *Acta Cryst.* **16**, 338 (1963).
46. A. S. Kanishcheva, Yu. N. Mikhailov, and A. P. Chernov, *Neorg. Mater.* **18**, 949 (1982).
47. A. C. Stergiou and P. J. Rentzeperis, *Z. Kristallogr.* **172**, 139 (1985).
48. C. Morin, S. Corallini, J. Carreaud et al., *Inorg. Chem.* **54**, 9936 (2015).
49. M. Deli, D. Houphouet Boigny, and G. Kra, *J. Non-Oxide Glasses* **1**, 59 (2010).
50. T. E. Faber and J. M. Ziman, *Phil. Mag.* **11**, 153 (1965).