

ЛОГАРИФМИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УПЛОТНЕННОГО СТЕКЛА GeS₂

О. Б. Циок^а, В. В. Бразжкин^{а*}, А. С. Тверьянович^б, Е. Бычков^с

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

^б Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 2 августа 2021 г.,
после переработки 8 сентября 2021 г.
Принята к публикации 8 сентября 2021 г.

Исследована релаксация края оптического поглощения и линейных размеров уплотненного при высоком гидростатическом давлении стехиометрического стекла GeS₂. Получены прецизионные данные по барической зависимости удельного объема и объемного модуля сжатия при увеличении и уменьшении давления в диапазоне до 8 ГПа, включая длительную релаксацию объема при комнатной температуре после снятия давления. Остаточное уплотнение стекла после воздействия давления 8.3 ГПа с выдержкой 20 часов составляло 9.5 % сразу после снятия давления и 8 % на момент начала оптических измерений с соответствующим сдвигом края поглощения на 170 нм. Релаксация края оптического поглощения и линейных размеров исследовалась как при комнатной температуре, так и в серии последующих отжигов вплоть до возвращения стекла к исходному состоянию. Выделены два процесса, оба линейны по логарифму времени с близкими значениями наклона релаксационной зависимости, но с различием по скорости более чем на два порядка величины. Энергия активации релаксации лежит в интервале 1.60–1.77 эВ, увеличиваясь с ростом температуры. Обсуждается возможный механизм процессов логарифмической релаксации свойств стекла.

DOI: 10.31857/S0044451022010060

1. ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидное стекло GeS₂ является классическим, хорошо изученным объектом [1]. Его структура, в целом, похожа на структуру соседей по периодической системе — GeO₂, GeSe₂ и отличается только особенностями упаковки базовых структурных элементов сетки — тетраэдров Ge(X_{1/2})₄ (X = O, S, Se). В частности, в стекле GeO₂ тетраэдры Ge(O_{1/2})₄ связаны вершинами, а в GeS₂ и GeSe₂ значительная часть (30–50 %) базовых структурных единиц соединяются не только вершинами, но и ребрами [2], наследуя черты своих кристаллических прототипов. Другой отличительной чертой халькогенидных стекол является то, что в отличие

от оксидных они образуются в широкой области составов, и на всех составах в стеклах имеется значительное количество «неправильных» гомополярных связей [3]. Стекло GeS₂ исследовалось под давлением [4, 5], хотя и не так подробно, как GeSe₂ [2, 3, 6]. Происходящие под давлением изменения структуры стекла GeS₂ (во многом — по аналогии с лучше изученным GeSe₂) можно описать следующим образом: при превышении порогового давления (порядка 2 ГПа [4]) начинается модификация аморфной сетки исходного стекла, при котором изменяется вид связности структурных элементов от «общего ребра» к «общей вершине». При этом наблюдаются изменения углов между связями и рост доли «неправильных» гомополярных связей [2, 5, 6]. Наблюдающееся под давлением увеличение координационного числа с появлением пяти и шести координированных атомов Ge при снятии давления обратимо [5, 6], и остаточные изменения структуры и плотности стекла

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

связаны с перестройкой структуры промежуточного порядка. В целом, мотивы структурных изменений в стекле GeS_2 под давлением соответствуют полиморфным превращениям в кристаллических фазах [7].

Значительный прогресс в понимании процессов структурной перестройки стекла связан с работами по компьютерному моделированию [8]. Они в целом подтверждают экспериментальные результаты об обратимом росте координационного числа, хотя хуже воспроизводят более тонкие эффекты, связанные с изменениями вида связности тетраэдров и степени химического порядка стекла. Заметим, что для построения адекватных структурных моделей стекла под давлением требуются прецизионные данные по барической зависимости удельного объема при увеличении и уменьшении давления. Достаточно точные измерения сжимаемости стекол могли бы быть получены в аппаратуре типа пьезометра Бриджмена [9], однако в настоящее время такие работы почти отсутствуют по причине чрезвычайной сложности аппаратуры и трудоемкости эксперимента. Другие известные методы имеют точность на порядок ниже, что приводит иногда к серьезным ошибкам (см., например, работу [10] и ссылки в ней). Хорошей альтернативой пьезометру является тензометрический метод измерения сжимаемости [11], примененный в настоящей работе.

Заметим, что все исследованные нами ранее как оксидные, так и халькогенидные стекла (см. [12,13] и ссылки в них на более ранние работы), несмотря на значительные различия структуры, демонстрировали во многом одинаковое поведение под давлением. После начального участка «упругого» обратимого сжатия стекла плавно начинается область неупругого, релаксирующего поведения, что выражается в аномалиях барической зависимости плотности и объемного модуля сжатия. При снижении давления происходит частичный обратный переход, т. е. остаточное уплотнение и релаксирующее поведение объема сохраняются и после полного снятия давления. Выбор конкретного объекта исследований в настоящей работе определялся ожидаемой величиной остаточных изменений плотности (и структуры, соответственно) и предполагаемой устойчивостью этого состояния. Согласно [1], стеклу GeS_2 стехиометрического состава соответствует максимум молярного объема (плотность 2.717 г/см^3), что подразумевает большую величину остаточного уплотнения и рекордно высокую среди халькогенидных стекол температуру стеклования, равную 768 К [1]. Кроме того, в нашей работе [14], посвященной исследованию

стекол в системе Ge-Se , были получены предварительные результаты и для стекла GeS_2 , но только в одном эксперименте и на очень маленьком образце плохого качества. Согласно этим данным, остаточное уплотнение стекла GeS_2 составляет около 9%, что заметно превышает остаточные эффекты во всех исследованных нами ранее халькогенидных стеклах.

Настоящая работа посвящена исследованию релаксации края оптического поглощения и линейных размеров (объема) стехиометрического стекла GeS_2 , уплотненного при высоком давлении. Представлены также прецизионные данные по сжимаемости этого стекла, полученные на отожженном образце стандартных размеров с заявленной точностью тензометрического метода.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Стекло состава GeS_2 синтезировалось из элементарных веществ высокой степени чистоты (Aldrich, 99.999%). Ge и S в стехиометрическом соотношении помещались в кварцевую ампулу с внутренним диаметром 10 мм, вакуумировались до остаточного давления $1 \cdot 10^{-4}$ Торр и запаивались. Синтез проводился в электрической, постоянно качающейся печи, что повышало скорость гомогенизации расплава. Ампула с реагентами медленно нагревалась с изотермическими остановками при температурах 500°C и 700°C для предотвращения разрыва ампулы из-за давления паров непрореагировавшей серы. Максимальная температура синтеза составляла 950°C . При этой температуре расплав выдерживался в течение 5 часов, после чего ампула с образцом закаливалась в воду. После синтеза слитки стекла отжигались в откачанной ампуле с плавным увеличением температуры до 350°C (2 часа), выдержкой при этой температуре в течение 16 часов и медленным охлаждением.

Из отожженных слитков были подготовлены два образца для оптических исследований: «рабочий» — с квадратным основанием со стороной 2.7 мм, и «исходный» — чуть большего размера. Толщина образцов — около 1.5 мм. «Рабочий» образец был уплотнен под действием высокого гидростатического давления с выдержкой около 20 часов при максимальном значении давления 8.3 ГПа (рис. 1).

Образец для измерения сжимаемости представлял собой параллелепипед со сглаженными ребрами размером $3 \times 2 \times 1.5 \text{ мм}^3$. Эксперименты при высоком давлении проводились в аппарате Торонд [15] с диа-

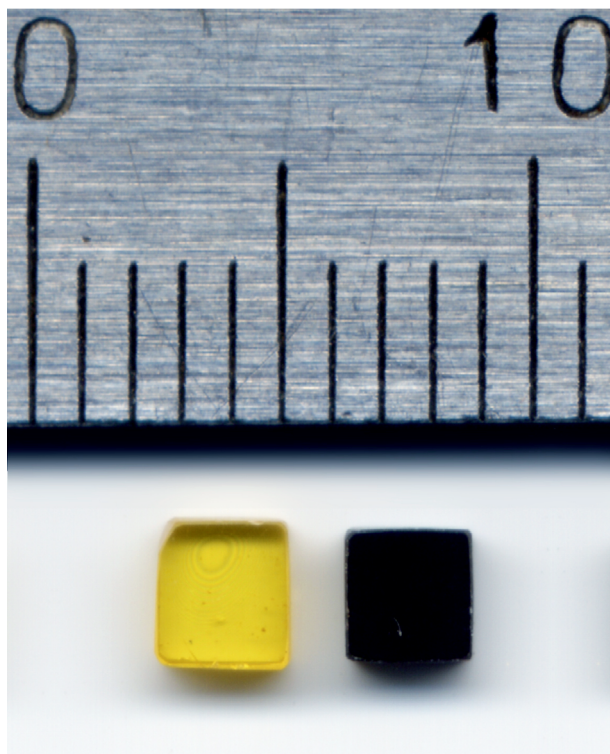


Рис. 1. «Исходный» и «рабочий» образцы стекла GeS_2 через несколько минут после снятия высокого давления с «рабочего» образца

метром центральной лунки 15 мм. Для измерения объема стекла GeS_2 *in situ* применялся тензометрический метод [11]. Его абсолютная точность на образцах стандартных размеров составляет 0.2%, при этом чувствительность к малым изменениям лучше, чем $10^{-3}\%$. Метод дает подробную информацию о поведении объема образца под давлением и, кроме того, позволяет исследовать процессы релаксации объема как под давлением, так и при нормальных условиях после снятия давления в широком диапазоне времен $10-10^7$ с. Тензометрический метод успешно применялся ранее для исследования оксидных и халькогенидных стекол (см. [12–14] и ссылки в них).

В качестве передающей давление среды использовалась смесь метанол–этанол 4:1, имеющая предел гидростатичности около 10 ГПа. Давление измерялось манганиновым датчиком, калиброванным по переходам в висмуте (2.54 ГПа и 7.7 ГПа). Благодаря использованию гидростатического давления, «рабочий» образец для оптических исследований (рис. 1) при значительном остаточном уплотнении и изменении оптических свойств полностью сохранил форму, соотношения размеров, плоскопарал-

лельность и качество обработки рабочих поверхностей.

Измерения объема проводились при непрерывном изменении давления со скоростью 0.07–0.10 ГПа/мин при увеличении и 0.03–0.05 ГПа/мин при уменьшении давления с небольшой выдержкой при максимальном давлении. Для приготовления уплотненного образца использовались те же режимы, а выдержка при максимальном давлении была увеличена до 20 часов.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu в спектральном диапазоне 400–1000 нм с разрешением 0.1 нм. Все оптические исследования проводились при комнатной температуре, в том числе и в серии отжигов, когда сдвиг края поглощения измерялся после каждого из отжигов серии. Поскольку образцы имели очень маленькие геометрические размеры, для их адаптации к апертуре спектрометра были изготовлены специальные держатели-диафрагмы образцов с диаметром отверстия диафрагмы 2 мм. Два одинаковых держателя-диафрагмы устанавливались и в канал образца, и в канал сравнения спектрофотометра.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Барические зависимости удельного объема стекла GeS_2 при увеличении и уменьшении давления приведены на рис. 2. Хорошо заметно аномальное поведение объема при сжатии при давлениях выше 2 ГПа, соответствующее началу структурного превращения в стекле. Также наблюдается значительный гистерезис в поведении $V(P)$ при сжатии и разгрузке. Остаточное уплотнение стекла составляет 9.5%.

Результаты настоящей работы хорошо согласуются с предварительными данными [14], поэтому дополнительных проверочных экспериментов не проводилось. Заметное отличие от данных [14] (см. рис. 2) наблюдается при увеличении давления в диапазоне 1.5–5 ГПа. В настоящей работе переход от упругого поведения стекла при сжатии к релаксирующему выражен более резко. Скорее всего, это связано с тем, что, в отличие от работы [14], исходное стекло после синтеза отжигалось, что снижало величину остаточных упругих микронапряжений и повышало «прочность» аморфной сетки.

На рис. 3 приведены «кажущиеся» объемные модули стекла GeS_2 при увеличении и уменьшении давления, полученные численным дифференциро-

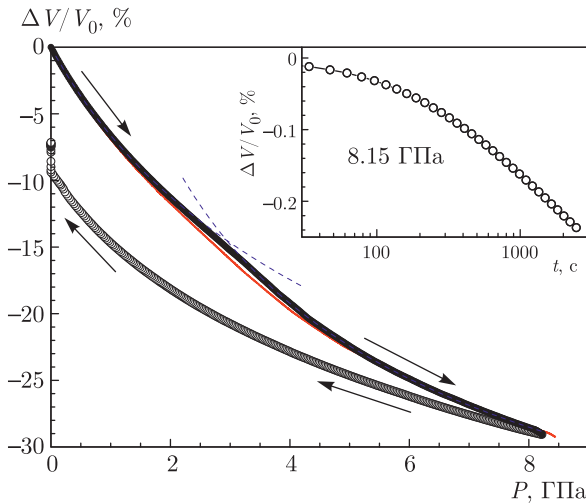


Рис. 2. Зависимость объема стекла GeS_2 при увеличении и уменьшении давления (соответственно темные и светлые символы). Сплошной красной линией показаны старые предварительные данные [14], полученные на маленьком неотожженном образце. Штриховые линии, полученные подгонкой регулярных участков $V(P)$, подчеркивают аномалию сжимаемости. На вставке дана релаксация объема стекла в процессе выдержки при максимальном давлении. Данные приведены к среднему давлению выдержки -8.15 ГПа путем проектирования исходных данных с дрейфующим значением давления на вертикаль $P = \text{const}$ вдоль релаксированного наклона $V(P)$, полученного при снижении давления

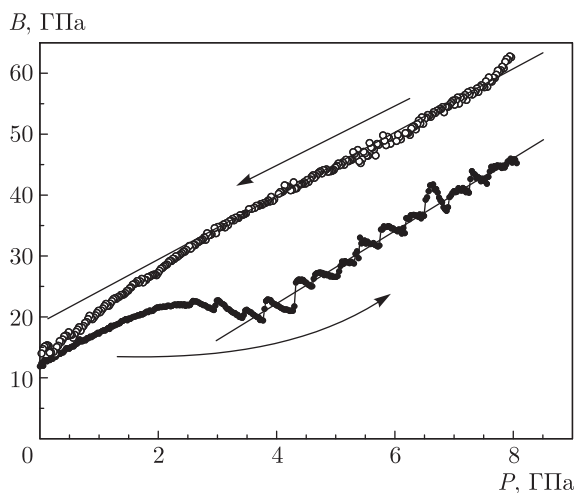


Рис. 3. Зависимость релаксирующего объемного модуля стекла GeS_2 при увеличении и уменьшении давления (соответственно темные и светлые символы). Данные получены численным дифференцированием исходных $V(P)$ графиков (рис. 2) как $B(P) = -V(P) \cdot (dP/dV)$

ванием исходных $V(P)$ данных без какой-либо дополнительной обработки.

На графиках барической зависимости объемного модуля отчетливо видно, как прямое (при сжатии) превращение, плавно начинающееся в районе 1.5 ГПа и приводящее к аномалии с минимумом объемного модуля в районе 3.5 ГПа, так и обратное, менее выраженное, с началом около 3.0–2.5 ГПа. Релаксирующее поведение объема в области структурных превращений проявляется на графиках как «нестабильное» поведение $B(P)$, особенно хорошо заметное при увеличении давления в диапазоне выше 3 ГПа. Заметим, однако, что эти вариации $B(P)$ соответствуют изменениям скорости роста давления dP/dt , более подробно этот эффект обсуждался ранее, например, в работах [14, 16]. Следы релаксирующего уплотнения, накладывающегося на регулярное поведение $B(P)$, заметны и в начале обратного хода по давлению (7.7–8 ГПа).

Начальное значение объемного модуля $B_0 = 12.1$ ГПа. Наблюдается небольшая нелинейность поведения модуля в области малых давлений: на участке 0–0.5 ГПа производная $dB/dP = 5.4$, а на участке 0.5–1.5 ГПа она составляет $dB/dP = 4.9$. Производная модуля, усредненная в диапазоне 0.5–1.5 ГПа, хорошо согласуется с результатами [14] ($dB/dP = 5$), при этом величина B_0 немного превышает как ранее полученное значение 11.7 ГПа [14], так и величину начального адиабатического модуля из ультразвуковых измерений 11.76 ГПа [17]. Мы связываем эти различия с влиянием отжига исходного образца стекла, который в работах [14, 17] не проводился. Как показано на рис. 3 тонкой прямой линией, участок линейной зависимости объемного модуля при снижении давления экстраполируется к значениям 18.7–18.8 ГПа при $P = 0$ с производной $dB/dP = 5.2$, эти значения относятся к некоторому промежуточному состоянию стекла, так как при параметрах эксперимента структурное превращение в стекле при сжатии не полное.

На рис. 4 представлены тензометрические данные по релаксации удельного объема стекла GeS_2 после снятия давления. Реальные экспериментальные данные даны светлыми символами. Видно, что релаксационная зависимость близка к линейной по логарифму времени с существенным отклонением при больших временах выдержки. Похожее отклонение наблюдались и ранее [12, 13] и объяснялись непостоянством температуры, поскольку в экспериментах с небольшими вариациями комнатной температуры релаксационные зависимости сохраняли линейность вплоть до времен 10^7 с и более.

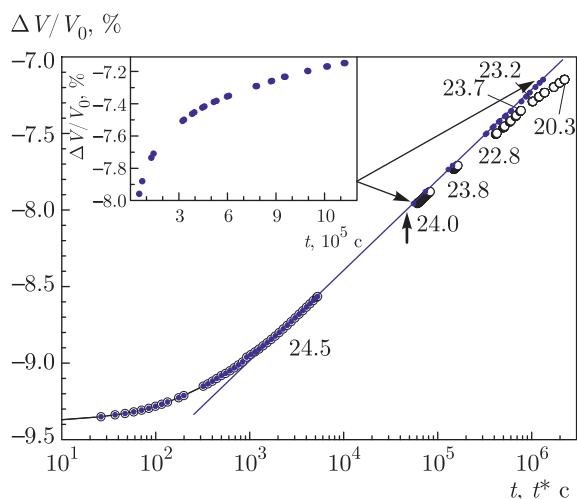


Рис. 4. Релаксация удельного объема стекла GeS₂ при комнатной температуре. Светлые символы соответствуют реальным экспериментальным числам с физическим временем t при дрейфующем значении комнатной температуры. Синие символы показывают результат приведения экспериментальных данных к исходному значению температуры 24.5 °C при $E_a = 1.6$ эВ. Процедура сводится к введению «эффективного времени» t^* . Числа около точек обозначают среднесуточную температуру, они даны для оценки масштаба влияния температуры, для пересчета данных использовалась более детальная информация. Стрелка показывает точку начала оптических измерений (на другом образце). На вставке показан участок графика в линейном масштабе времени

Отклонения от логарифмического закона в начале выдержки (многократно обсуждавшееся в наших работах) связаны с предысторией («не-мгновенность» возбуждения системы). Момент $t = 0$ соответствует переходу от установившегося релаксирующего изменения объема при снижении давления к выдержке при постоянном давлении (в данном случае при атмосферном). При этом уже при $t = 0$ наиболее быстрые процессы уже частично или полностью завершились. Этот вопрос исследовался и экспериментально на примере логарифмической релаксации плотности в нанодисперсных порошковых системах [16].

В настоящей работе сделана попытка учесть влияние температуры на процесс релаксации. Результат приведения экспериментальных данных к начальной температуре эксперимента показан на рис. 4 темными символами. «Выпрямление» релаксационной зависимости соответствует энергии активации $E_a = 1.60$ эВ (с точностью около 3%). Суть процедуры заключается во введении некоторой «эффективной скорости хода времени», соответствующей кон-

кретной температуре, отличной от начальной. Поясним процедуру подробнее:

Пусть у нас есть некоторый релаксационный процесс, происходящий со скоростью $U(t)$, определяемой некой энергией активации E_a .

Его скорость при температуре T_1 будет

$$U_1 = U_0 \exp\left(-\frac{e E_a}{k T_1}\right), \tag{1}$$

где введен множитель e/k (заряд электрона, деленный на постоянную Больцмана), так как температура измеряется в градусах, а E_a — в электрон-вольтах. Предэкспоненциальный множитель U_0 определяется физикой процесса логарифмической релаксации, мы рассмотрим его позднее. Если в процессе такой релаксации быстро изменить температуру от T_1 до T_2 , то для температуры T_2 имеем

$$U_2 = U_0 \exp\left(-\frac{e E_a}{k T_2}\right). \tag{2}$$

Тождественное преобразование дает

$$U_2 = U_0 \exp\left(-\frac{e E_a}{k T_1}\right) \left(1 - \frac{T_2 - T_1}{T_2}\right). \tag{3}$$

Из (3) выделяем U_1 , остальное — множитель $K_t = t/t^*$, который и есть масштабирование шкалы времени:

$$U_2 = U_1 \exp\left\{\frac{T_2 - T_1}{T_2} \frac{e E_a}{k T_1}\right\}, \tag{4}$$

или

$$K_t = \exp\left\{\frac{T_2 - T_1}{T_2} \frac{e E_a}{k T_1}\right\}. \tag{5}$$

При приведении данных настоящего эксперимента к исходной температуре $T_1 = 24.5$ °C использовалась подробная «температурная история» образца $T_2(t)$, где «комнатная температура» T_2 (в реальности — температура камеры высокого давления, в которой располагался образец) измерялась 3–4 раза в сутки вне зависимости от проведения тензометрических измерений. «Эффективное время» t^* на рис. 4 вычислялось как сумма интервалов времени Δt^i , с коэффициентами K_t^i , соответствующими среднему за интервал значению температуры. Заметим, что полученное значение энергии активации — 1.6 эВ (примерно в полтора раза меньше энергии химической связи) выглядит вполне разумным.

На этом этапе полезно сделать некоторые численные оценки, важные для понимания механизма логарифмической релаксации. Образец объемом

10 мм³ содержит $N_0 \sim 10^{20}$ структурных единиц $\text{Ge}(\text{S}_{1/2})_4$. Скорость термически активируемых процессов

$$\frac{dN_a}{dt} \sim \frac{N_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{e}{k} \frac{E_a}{T}\right),$$

что составляет порядка 10^6 событий в секунду. Здесь $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с — характерное время атомных колебаний, $E_a = 1.6$ эВ, $T = 295\text{--}300$ К. Это, конечно, завышенная оценка. Количество «слабых мест» в аморфной сетке стекла, где из-за сильной деформации связей снижены потенциальные барьеры для перескока атомов, как минимум, на порядок меньше числа структурных элементов сетки. Кроме того, не каждое атомное колебание соответствует направлению перескока атома. Более реалистичной выглядит оценка порядка $10^3\text{--}10^4$ событий в секунду. Считая, что каждое такое событие способно изменить объем образца на несколько процентов от объема структурной единицы, получим

$$\frac{d(V/V_0)}{dt} \sim 10^{-18} \text{ с}^{-1}.$$

В эксперименте наблюдается существенно более высокая скорость релаксации: начальная скорость ($t = 10$ с) $\sim 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, выход на установившийся наклон ($t = 10^3$ с) $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, в конце релаксации ($t = 10^6$ с) $\sim 2.6 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, мы приходим к важному выводу, что каждое термически активируемое событие перескока атома порождает огромное, порядка $10^{13}\text{--}10^9$, число событий с достаточно малыми энергиями активации, чтобы в лабораторном масштабе времени выглядеть как некая атермическая лавина атомных перескоков. Можно условно записать, что

$$U(t) = \frac{d(V/V_0)}{dt} = \frac{C_1 C_2}{\tau_0} \exp\left(-\frac{e}{k} \frac{E_a}{T}\right), \quad (6)$$

где C_1 — «коэффициент усиления» лавины, порядка $10^{13}\text{--}10^9$, $C_2 \sim 10^{-3}\text{--}10^{-4}$ — коэффициент, неявно введенный выше для более реалистичного учета вклада от термически активируемых элементарных событий. Заметим, что экспериментально определенную скорость релаксации невозможно связать с установленным значением ее энергии активации, не прибегая к представлениям об «атермической» лавине атомных перескоков. Коэффициенты C_1 и C_2 были введены раздельно лишь для оценки порядка величины C_1 : с позиции описания эксперимента, они представляют собой некий составной коэффициент: $C = C_1 C_2$, определяющий механизм процесса логарифмической релаксации. Величина C зависит от

«истории релаксации» стекла и уменьшается по мере протекания релаксационных процессов.

Предполагаемый механизм такого процесса на качественном уровне может быть описан следующим образом. Предположим, что некоторый атом А перескакивает в новое локально устойчивое положение либо из-за термической активации, либо из-за внезапного изменения потенциального рельефа в его окрестности. Такой перескок, в свою очередь, вызовет изменение локальных напряжений и деформаций в его окрестности, быстро затухающее с расстоянием, но, тем не менее, способное значительно деформировать потенциальный рельеф для атомов, находящихся в соседних координационных сферах. Среди них найдется несколько атомов, скажем В и С, для которых изменение рельефа окажется достаточно сильным, чтобы «мгновенно» (в лабораторном масштабе времени) перескочить в новые, более устойчивые позиции. В результате, изменится потенциальный рельеф в окрестностях атомов В и С, включая и местоположение исходного атома А. Применяя эту цепочку рассуждений к любому перескочившему атому, мы получим лавину событий, порождаемых единственным термически активированным перескоком, которая начнет затухать, только когда коэффициент размножения на каждом шаге лавины станет меньше единицы. По мере релаксации стекла будет снижаться уровень локальных напряжений и деформаций и повышаться уровень потенциальных барьеров для перескоков атомов. Соответственно будет снижаться и количество событий лавины, порождаемых начальным, термически активированным перескоком атома.

Описание процесса может быть дано на более упрощенном уровне в терминах разрыва-образования химических связей между атомами стекла. Для удержания стекла в уплотненном состоянии, которое достигается в основном за счет искажения углов между связями, требуются силы, способные компенсировать действие сил угловой жесткости связей. При отсутствии внешнего давления эту роль могут выполнять только внутренние силы в стекле — новые (образовавшиеся при сжатии) межатомные связи, находящиеся после снятия давления в сильно растянутом состоянии. Энергия разрыва такой связи будет несколько меньше равновесного значения энергии связи химического соединения. Таким образом, полученное значение $E_a = 1.6$ эВ вполне соответствует предложенному описанию процесса.

То, что релаксация в стеклах и переохлажденных жидкостях происходит не экспоненциально по времени, достаточно хорошо известно [18–20]. Для

описания временных зависимостей многих характеристик неупорядоченных сред, как правило, используется «растянутая экспонента» Кольрауша, $\exp(-t/\tau)^\beta$, где $\beta < 1$ (см. [18, 19, 21] и ссылки в них). В ряде работ, как и в нашем случае, в широком интервале времен наблюдается логарифмическая релаксация [20, 22, 23]. Заметим, что при малых значениях β эти зависимости близки. Для объяснения неэкспоненциальной кинетики релаксации в большинстве существующих моделей предполагается существование очень широкого спектра активационных барьеров, хотя в ряде подходов подчеркивается важность кооперативности актов релаксации [18–23]. В нашем описании изначальное наличие очень широкого спектра барьеров не требуется — пониженные энергии активации возникают в процессе самой релаксации. Аналогичный подход используется для описания поведения порошковых систем (например, осыпание кучи песка) [24].

На вставке на рис. 4 показан участок релаксационной зависимости в линейном масштабе времени. Как легко заметить, его можно аппроксимировать «растянутой экспонентой», особенно при ограниченной точности измерений. Если получить набор таких кривых при разных температурах, то соответствующие кажущиеся энергии активации будут лежать в широком диапазоне величин. Выбор между традиционным и предложенным описанием релаксации в стеклах возможен только на основании прямых экспериментов, подтверждающих наличие вышеописанных лавинообразных процессов. Тем не менее в пользу предложенного механизма могут быть приведены косвенные аргументы. В области времен $(3-8) \cdot 10^5$ с на рис. 4, где температура изменялась не сильно, но уже заметно отличалась от начальной, исходные экспериментальные данные и данные, приведенные к начальной температуре, лежат на параллельных линиях с небольшим сдвигом, а изменение наклона графика наблюдается лишь в области изменения температуры. В рамках общепринятого подхода в этой области должно было бы наблюдаться заметное изменение наклона релаксационной зависимости, так как скорости более быстрых процессов с меньшими значениями энергии активации менее чувствительны к температуре, чем скорости медленных процессов с более высокими значениями E_a . Кроме того, наличие изначального очень широкого распределения активационных барьеров для ковалентного стекла с хорошо определенными энергиями межатомных связей довольно сомнительно.

Подчеркнем еще раз, что определение величины энергии активации в настоящей работе проводилось

путем такого масштабирования скорости релаксации, чтобы релаксационный процесс при изменении температуры протекал бы так же, как это было бы на изотерме. Полученное значение скорости релаксации никак не связано с обычными представлениями о том, что собственно логарифмический характер релаксации определяется распределением величин E_a . Заметим, что при рассмотрении процесса в общепринятом подходе (сохраняя, однако, введенный выше коэффициент C_2) для соблюдения логарифмического закона релаксации в интервале от единиц секунд до нескольких лет с наблюдаемым в эксперименте наклоном энергии активации должны быть плавно распределены в диапазоне между 0.7 и 1.2 эВ. Область заметного отклонения исходных данных от логарифмического закона на рис. 4 соответствовала бы энергиям активации в диапазоне 1.01–1.05 эВ, однако формальное применение таких значений E_a к исходным экспериментальным данным лишь незначительно «поднимало» бы эту область графика и немного увеличивало бы ее наклон. Для получения единой логарифмической зависимости требуется постоянная во всем диапазоне величина $E_a = 1.6$ эВ вне зависимости от того, корректируем ли мы скорость процесса или (как в предложенной выше модели) меняем масштаб по оси времени.

На рис. 5 приведены результаты измерения релаксации края оптического поглощения E_g при комнатной температуре и при последующих отжигах в широком диапазоне температур, вплоть до восстановления исходного состояния стекла. Также показаны масштабированные ($\times 10$) результаты измерения толщины образца для оптических исследований и тензометрические данные (рис. 4) при комнатной температуре, пересчитанные на $\Delta L/L_0$.

Релаксационные зависимости для края оптического поглощения и для толщины образца хорошо согласуются на всех этапах процесса, что свидетельствует о том, что положение края поглощения однозначно определяется плотностью стекла. Значение масштабного коэффициента для наложения тензометрических и оптических данных близко к 10 (точное значение 10.15).

Все данные на рисунке приведены к начальной комнатной температуре оптических измерений (22 °C), где шкала t^* совпадает с физическим временем t . Процедура обработки данных в точности соответствовала описанной выше процедуре для тензометрических данных рис. 4 с единственным отличием, что на последнем этапе обработки варьировалась также и величина E_a . На первом этапе восстанавливалась полная «температурная история» об-

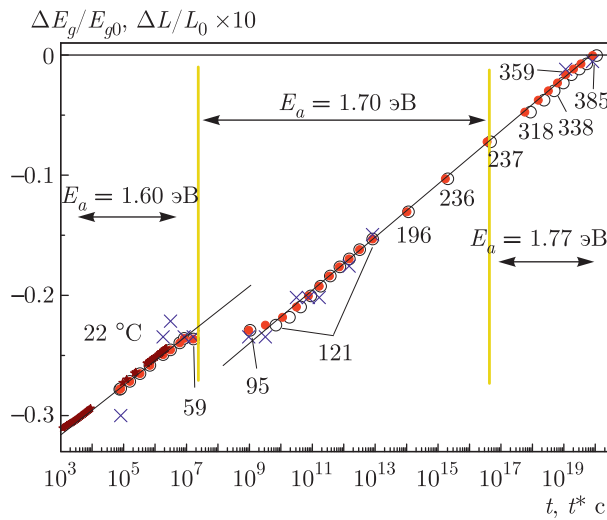


Рис. 5. Релаксация края оптического поглощения стекла GeS₂ (красные и светлые точки) и линейных размеров образцов (с множителем 10) при комнатной и высоких температурах. Крестики — толщина образца для оптических исследований, звездочки — тензометрические данные (рис. 2). Светлые точки соответствуют «мгновенному» прогреву образцов при отжигах, красные точки и синие крестики — время прогрева 1 мин. Все данные пересчитаны к начальной температуре 22 °С, т.е. шкала абсцисс в области релаксации при комнатной температуре соответствует реальному физическому времени. Цифры около точек соответствуют температурам отжига

разца с момента его извлечения из камеры высокого давления. Температурная история образца в процессе серии отжигов включала в себя все нагревы, охлаждения, паузы между отжигами и т. д., причем она была написана в двух версиях, которым соответствуют разные символы на рис. 5. Светлые точки соответствуют «мгновенному» прогреву образца, когда время пребывания образца при температуре отжига совпадает с временем пребывания образца в печи. Красные точки соответствуют более реалистичному случаю постепенного прогрева образца с характерным временем температурной релаксации $\tau = 1$ мин. Для этого в температурную историю в начальной части каждого отжига вносился дополнительный ряд точек, подробно описывающий процесс прогрева образца до температуры печи. Такая коррекция существенна для коротких (5–10 мин) отжигов. Оба набора данных показаны на рисунке для оценки масштабов вносимой поправки.

Температурная история включала длительную (97 суток) релаксацию при комнатной температуре, низкотемпературные отжиги 59 °С 2 часа и 95 °С 30 мин, серию отжигов при температуре 121 °С про-

должительностью от 5 мин до 3-х суток, серию при температурах 196 °С, 236 °С и 277 °С продолжительностью соответственно 30, 20, 15 мин серию 10-минутных отжигов при температурах от 318 °С до 380 °С и последний 20-минутный отжиг при температуре 385 °С.

Ввиду необычного вида графика, следует добавить некоторые пояснения: большие числа на шкале t^* связаны с приведением данных по отжигам к комнатной (22 °С) температуре. Совпадение с физической шкалой времени можно сделать, конечно, для любого значения температуры, скажем, если привести весь график к температуре $T_1 = 121$ °С, то шкала абсцисс сдвинется влево на 7 порядков величины, так как множитель $Kt(121 \text{ °С}, 1.7 \text{ эВ}) \sim 2 \cdot 10^7$. Сам релаксационный график при этом не изменится. Наклоны графика релаксации на изотермах (22 °С и 121 °С) не зависят ни от выбора значения T_1 , ни от выбора величины E_a и являются исключительно свойствами релаксационного процесса. Нахождение величины $E_a = 1.7$ эВ при температуре 121 °С и выше, как и для комнатной температуры (рис. 4), сводится к подбору такого ее значения, при котором точки последующих отжигов лягут на продолжение линии, полученной на изотерме. Точное положение границы между областями с $E_a = 1.6$ эВ и $E_a = 1.7$ эВ указать затруднительно, поскольку как раз в этой области, в начале серии отжигов, наблюдается аномалия. Для серии высокотемпературных отжигов при $T = 318$ °С и выше зависимость, показанная на рис. 5, является гипотетической. При $T = 277$ °С наклон релаксационного процесса немного изменяется, что может быть скомпенсировано небольшим (4%) увеличением значения E_a , но нет веских оснований утверждать, что последняя стадия релаксации выглядит именно так, поскольку серию длительных изотермических отжигов в этой области мы не проводили, опасаясь окисления поверхности образца. Тот факт, что стекло возвращается в исходное состояние при конечном времени отжига не должен вызывать особого удивления, так как само «исходное состояние» в изучаемом образце было получено путем отжига закаленного стекла. Более того, приведение параметров отжига исходного образца (350 °С, 16 часов) к эффективному времени при $T = 22$ °С дает величину $t^* = 4.7 \cdot 10^{20}$ с, которая не сильно отличается от абсциссы конца релаксации на рис. 5.

На релаксационной зависимости рис. 5 при переходе от комнатной к более высоким температурам наблюдается значительная аномалия — сдвиг на два порядка величины по эффективному времени t^* . В

области $t^* \sim 10^7\text{--}10^9$ с релаксация как бы «замирает» и затем снова выходит на установившийся наклон, почти совпадающий с начальным. Наиболее простое объяснение эффекта может состоять в следующем. Предположим, у нас есть два различных процесса (X и Y) с разными энергиями активации и с различными предэкспоненциальными множителями U_X и U_Y , причем $U_Y \ll U_X$. Оба процесса идут параллельно, но пока в стекле есть «слабые места», порождающие длинные лавины процесса X , слабый процесс Y в эксперименте не заметен. На определенном этапе релаксации «слабые места», порождающие процесс X , почти исчерпываются. Процесс Y при этом продолжается с прежней скоростью, но в логарифмическом масштабе времени требуется значительная пауза, прежде чем он выйдет на свой установившийся наклон. Картина здесь совершенно аналогична начальным участкам релаксационных зависимостей объема (вставка на рис. 2, рис. 4). Различие в величине предэкспоненциальных множителей может быть обусловлено и разной плотностью «слабых мест» для разных процессов (коэффициент C_2), и разной длиной порождаемой лавины атомных перескоков (коэффициент C_1), и обоими факторами одновременно. Возможно и несколько другое объяснение. Смена механизма релаксации связана именно с отжигами, причем «слабые места» для обоих процессов одни и те же. В лавине перескоков, порождаемых термически активированным событием, есть широкий спектр (малых!) энергий активации, причем среди них есть перескоки, выполняющиеся со скоростями, близкими к предельно возможной. При нагревании скорости перескоков изменяются не синхронно, что может приводить к обрыву лавины на существенно меньших длинах цепочки перескоков. Вопрос о связи смены механизма релаксации с отжигами, в принципе, может быть проверен экспериментально, но требует серии очень длительных экспериментов.

Вернемся к обсуждению скорости релаксационного процесса в нашей модели и численным оценкам коэффициента $C = C_1 C_2$ в формуле (6). Благодаря отмеченной выше связи между релаксационными зависимостями для линейных размеров и для края поглощения, последняя может быть легко пересчитана в соответствующие изменения объема, фигурирующие в формуле (6). При переходе от релаксации при комнатной температуре к отжигам скорость изменения объема $d(V/V_0)/dt$ скачком уменьшается более чем на два порядка величины (от $3 \cdot 10^{-10}$ до $1.6 \cdot 10^{-12}$ с $^{-1}$) и далее изменяется слабо, составляя около $1.0 \cdot 10^{-12}$ с $^{-1}$ при $t^* = 10^9$ с. Это со-

ответствует величине $C \sim 10^4$ (например, $C_1 = 10^8$, $C_2 = 10^{-4}$). По ходу релаксационного процесса величина C продолжает уменьшаться по закону, близкому к $1/t^*$ с поправкой на небольшое изменение E_a . При $t^* = 3 \cdot 10^{13}$ с значение $C = 1$. В конце релаксационного процесса ($t^* = 8.2 \cdot 10^{19}$ с) скорость изменения объема равна $3.7 \cdot 10^{-23}$ с $^{-1}$, при отсутствии лавины ($C_1 = 1$) она соответствует величине $C_2 = 6 \cdot 10^{-6}$, что для хорошо отожженного стекла вполне разумно, так как в коэффициент C_2 входит и доля «слабых мест» (слабых связей), и доля изменения объема структурного элемента, вызванная единичным перескоком атома. Таким образом, предложенная модель релаксации уплотненного стекла непротиворечиво объясняет процесс в широком (18–19 порядков величины!) диапазоне эффективного времени t^* (или, что по сути аналогично, в широком диапазоне температур отжига). Коэффициенты модели C_1 и C_2 , управляющие скоростью релаксационного процесса, изменяются при этом соответственно на 13 порядков и на 2 порядка величины, а величина энергии активации в процессе релаксации изменяется незначительно, в пределах 10%.

4. ВЫВОДЫ

В работе были получены новые прецизионные тензометрические данные по барической зависимости удельного объема и объемного модуля сжатия стекла GeS_2 при увеличении и уменьшении гидростатического давления в диапазоне до 8 ГПа. Получены модуль сжатия стекла при нормальном давлении $B_0 = 12.1$ ГПа и барическая производная модуля $B'P = 5.4$. Упругое поведение стекла наблюдается при сжатии вплоть до давления 1.5 ГПа, а при снижении давления — в диапазоне от 7.5 до 3 ГПа. Основное внимание было сконцентрировано на изучении релаксационных процессов в стекле, уплотненном под действием высокого давления. В частности, тензометрическим методом исследована релаксация объема стекла GeS_2 после снятия давления при комнатной температуре. Релаксация края оптического поглощения и линейных размеров уплотненного стекла GeS_2 была исследована как при комнатной температуре в широком диапазоне времен, так и в серии последующих отжигов вплоть до возвращения стекла к исходному состоянию. В предположении о неизменности механизма релаксационного процесса при вариациях температуры проведена оценка величины энергии активации

процесса (1.60–1.77 эВ). Предложена модель, описывающая релаксацию уплотненного стекла на базе представлений о «самоорганизованной критичности», хорошо изученной на примере поведения порошковых систем. Данная модель релаксации стекла непротиворечиво объясняет все полученные экспериментальные данные в широком диапазоне времен релаксации и температур отжига.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*, Мир, Москва (1986) [A. Feltz, *Amorphe und Glasartige Anorganische Festkörper*, Wiley-VCH, Akademie-Verlag-Berlin (1983)].
2. P. S. Salmon and A. Zeidler, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 133201 (2015).
3. P. S. Salmon and I. Petri, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S1509 (2003).
4. A. Zeidler, J. W. E. Drewitt, P. S. Salmon et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 47217 (2009).
5. V. Vaccari, G. Garbarino, J. Aquilanti et al., *Phys. Rev. B* **81**, 014205 (2010).
6. S. M. Antao, C. J. Benmore, B. Li et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 115501 (2008).
7. L. F. Kulikova, L. M. Lityagina, I. P. Zibrov, T. I. Dyuzheva, N. A. Nikolaev, and V. V. Brazhkin, *Inorganic Materials* **50**, 768 (2014) [*Neorganicheskie Materialy* **50**, 829 (2014)].
8. M. Durandurdu, *Phys. Rev. B* **79**, 205202 (2009).
9. P. W. Bridgman, *J. Wash. Acad. Sci.* **38**, 3873 (1948).
10. V. V. Brazhkin, and O. B. Tsiok, *Phys. Rev. B* **96**, 134111 (2017).
11. O. B. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, *High Pressure Res.* **10**, 523 (1992).
12. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, *ЖЭТФ* **152**, 530 (2017).
13. В. В. Бражкин, Е. Бычков, А. С. Тверьянович, *ЖЭТФ* **157**, 679 (2020).
14. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, *ЖЭТФ* **150**, 356 (2016).
15. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, *High Press. Res.* **24**, 371 (2004).
16. O. B. Tsiok, V. A. Sidorov, V. V. Bredikhin et al., *Phys. Rev. B* **51**, 12127 (1995).
17. R. Ota and M. Kunugi, *J. Phys. Chem. Sol.* **38**, 9 (1977).
18. I. Avramov and I. Gutzow, *J. Non-Cryst. Sol.* **298**, 67 (2002).
19. J. C. Phillips, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1133 (1996).
20. V. G. Karpov and M. Grimsditch, *Phys. Rev. B* **48**, 6941 (1993).
21. M. Potuzak, R. C. Welch, and J. C. Mauro, *J. Chem. Phys.* **135**, 214502 (2011).
22. K. Trachenko, M. T. Dove, V. V. Brazhkin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L743 (2003).
23. A. Amir, Y. Orega, and Y. Imry, *PNAS* **109**, 1850 (2012).
24. P. Bak, *How Nature Works: the Science of Self-Organized Criticality*, Springer-Verlag, New York Inc. (1996).