

СЖИМАЕМОСТЬ, МЕТАЛЛИЗАЦИЯ И ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В ХАЛЬКОГЕНИДНОМ СТЕКЛЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ: СРАВНЕНИЕ С «КЛАССИЧЕСКИМ» СТЕКЛОМ $g\text{-As}_2\text{Te}_3$

О. Б. Циок^{a*}, В. В. Бражкин^{a**}, Е. В. Бычков^b, А. С. Тверьянович^c

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

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

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

Поступила в редакцию 15 ноября 2022 г.,
после переработки 15 ноября 2022 г.
Принята к публикации 17 ноября 2022 г.

Выполнены прецизионные исследования объема и электросопротивления стекла нестехиометрического состава $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ при высоких гидростатических давлениях до 8.5 ГПа и проведено сравнение с ранее полученными результатами для стехиометрического стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Структурные и рамановские исследования стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ показывают более существенную роль корреляций пар As–As в области промежуточного порядка по сравнению с «классическим» стеклом $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Высокий химический беспорядок приводит к тому, что даже при таком переизбытке атомов мышьяка наблюдается большая концентрация «неправильных» соседей Te–Te. Стекло $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ имеет несколько большую величину термической щели (0.43–0.48 эВ) и большее значение сопротивления при нормальных условиях ($> 10^4$ Ом·см) по сравнению с $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Как и для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, упругое поведение стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ при сжатии наблюдается при давлениях до 1 ГПа, причем начальные величины модуля объемного сжатия для этих стекол практически совпадают. Полиаморфное превращение со смягчением релаксирующего модуля сжатия в $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ более размыто и затянато в область более высоких давлений (от 1.5 до 4 ГПа). Процесс металлизации для $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ также более размыт, металлический уровень проводимости достигается при давлениях 5.5–6.0 ГПа. Как и для стехиометрического стекла, на барических зависимостях модуля сжатия наблюдается излом при давлениях 4–5 ГПа. Для объема и для электросопротивления вплоть до максимальных давлений наблюдается логарифмическая по времени релаксация примерно той же интенсивности, что и для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Остаточное уплотнение в стекле $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ после сброса давления превышает таковое для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ почти в два раза и составляет 3.5%, а проводимость уплотненного стекла почти на три порядка величины выше чем у исходного. При нормальных условиях наблюдается существенная релаксация объема и электросопротивления. Как и для уплотненного стекла $g\text{-GeS}_2$, логарифмическую кинетику этой релаксации удастся описать в рамках ранее предложенной нами модели, основанной на представлениях о «самоорганизованной критичности» процесса релаксации, причем сама энергия активации (1.3 эВ) остается постоянной во всем исследованном диапазоне времен до $5 \cdot 10^6$ с.

DOI: 10.31857/S0044451023040156

EDN: MKIIGE

1. ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла на основе теллура являются важными технологическими материалами и активно используются для элементов оперативной

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

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

памяти и в инфракрасной фотонике [1–3]. Двойные стекла в системе As–Te служат в определенной степени модельными объектами. Вместе с тем даже для этих бинарных стекол структура ближнего и промежуточного порядка остается до конца не проясненной, что затрудняет анализ их характеристик на основе корреляций структура–свойство [4–17]. Стекла в системе As–Te являются промежуточными между обычными легко стеклующимися халькогенидными стеклами и металлическими стеклами, для получения которых требуется сверхбыстрое охлаждение. Наиболее изученным в этой системе является стехиометрическое стекло $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Ранее нами были детально изучены структура этого стекла и его поведение под давлением, включая металлизацию, полиаморфизм и процессы релаксации [18, 19]. Установлена очень высокая степень химического беспорядка, которая контринтуитивно уменьшается при высоких давлениях. Была предложена модель структурных изменений при полиаморфном превращении. Обратимый переход полупроводник–металл был изучен количественно в условиях «чистой» гидростатики.

Стекла другого состава в системе As–Te при нормальном давлении изучены гораздо меньше, а под давлением практически не исследовались. Представляет большой интерес исследовать стекла с сильным отклонением от стехиометрии. Изучение поведения сжимаемости и электросопротивления стекол нестехиометрического состава при высоких давлениях поможет установить, какие черты полиаморфизма и металлизации при сжатии являются общими для стекол в системе As–Te, а какие присущи лишь «правильному» стеклу $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Для исследований нами был выбран «симметричный» состав $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ с очень большим превышением доли атомов мышьяка относительно стехиометрии. Ранее структура и динамика стекол такого состава была изучена лишь в нескольких работах [10, 20–22], а при высоких давлениях такие стекла вообще не исследовались. При нормальном давлении переход полупроводник — металл в расплаве As_3Te_2 происходит при существенно более высоких температурах чем для жидкого As_2Te_3 , соответственно расплав As_3Te_2 при сравнимых температурах имеет более высокую вязкость.

Таким образом, целью настоящей работы являлось прецизионное исследование сжимаемости, релаксационных процессов и электрического сопротивления стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ при давлениях до 8.5 ГПа

при комнатной температуре в условиях идеальной гидростатики и сравнение полученных результатов с данными, полученными нами ранее для стехиометрического стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Кроме того, представляло интерес детально исследовать при нормальном давлении кинетику релаксации образцов уплотненного стекла, полученных после обработки давлением в рамках подхода, недавно успешно реализованного в нашей группе для уплотненного стекла $g\text{-GeS}_2$ [23].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Исследованное в работе стекло $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ было синтезировано 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. Расплав выдерживался и перемешивался в течение 6 часов при температуре 600°C (выше купола ликвидации), после чего происходила закалка в воду. После закалки стекло отжигалось в вакууме в течение суток при температуре 110°C для снятия механических напряжений. Плотность стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ составляла 5.33 г/см³. Предварительные измерения (ДТА, $R(T)$, порошковая дифрактометрия) при атмосферном давлении были обусловлены необходимостью выяснения области температур, не приводящей к необратимым изменениям в стекле, поскольку стандартная технология приклейки тензодатчика предполагает длительный нагрев образца до температуры 150°C, а нестандартная, эпоксидным клеем, ведет к заметной потере точности методики. На этом этапе работы был обнаружен интересный эффект. В первом цикле нагрева сопротивление вело себя обратимо с точностью до 3%, однако, при температурах 150°C и выше наблюдалась необратимость уже на порядки величины (см. рис. 1). Такие необратимые изменения не могут быть приписаны каким-либо процессам отжига или релаксации в стекле. При максимальной температуре четвертого цикла нагрева (195°C) образец сильно размягчался, что было использовано в дальнейшем при выборе режима термобарической обработки стекла. На дифрактограмме была заметна небольшая (< 10%) примесь кристаллической фазы. Другой образец, приготовленный по режиму приклейки тензодатчика (155°C, 7 часов, одноосная нагрузка), не размягчался, и

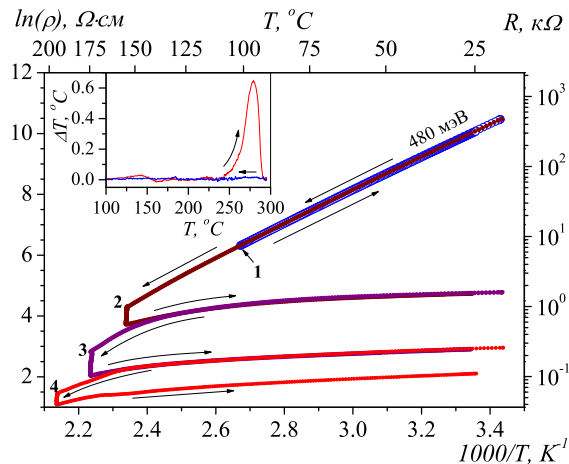


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ при нагреве на воздухе. Использовался четырехзондовый метод на прижимных контактах из тонкой золотой проволоки. Правая ось ординат — сопротивление образца без пересчета на удельное значение — и верхняя ось температуры показаны для удобства оценки масштаба изменений сопротивления. Цифры 1–4 — номера последовательных циклов нагрева–охлаждения. Выдержка при максимальной температуре составляла 1000 с в первом цикле и около 4000 с в последующих; 480 мэВ — величина термической щели в первом цикле нагрева. На вставке представлены результаты ДТА-эксперимента при скорости нагрева $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Максимум пика кристаллизации составляет 279°C

примесь кристаллической фазы в нем не обнаруживалась, но его электросопротивление после такой обработки падало почти на три порядка величины. В процессе дальнейшей работы было установлено, что и высокая электропроводность, и кристаллические пики на дифрактограммах связаны лишь с тонким, менее 100 мкм, слоем на поверхности образца, после сошлифовки которого электросопротивление образцов возвращалось к исходным величинам и следы пиков на дифрактограммах исчезали. Обнаруженный «поверхностный эффект» — по-видимому, поверхностная кристаллизация — как-то связан с воздействием кислорода и/или влаги воздуха.

Важной особенностью подготовки образцов стекла к исследованиям под давлением была их термобарическая обработка — «горячее прессование». Попытки измерения сжимаемости на исходных образцах успехом не увенчались. Уже при небольших давлениях 0.6–0.8 ГПа в образцах возникали трещины из-за наличия пор размером в несколько десятков

микрон. Процедура горячего прессования успешно использовалась нами ранее при исследовании стехиометрического стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ [19] и подробно описана в этой статье. В настоящей работе из-за достаточно высокой температуры кристаллизации стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ отсутствовала необходимость столь точных манипуляций с температурой, и параметры обработки (0.2 ГПа, 195°C) были выбраны из соображений гарантированного размягчения стекла. Описанный выше поверхностный эффект после обработки не наблюдался (среда — застывший ацетатный силиконовый герметик), однако некоторое изменение свойств образца все же происходило. Величина электросопротивления при комнатной температуре на несколько процентов увеличивалась, а термическая щель E_g уменьшалась с исходных 480 мэВ до 440 мэВ. Для устранения возможной неоднозначности в интерпретации результатов горячее прессование проводилось для всех образцов, исследованных под давлением. После горячего прессования образцы, отрезанные с достаточным припуском, обтачивались до окончательной формы параллелепипедов со сглаженными ребрами и размерами $3 \times 2 \times 1.7 \text{ мм}^3$ для тензометрии и $3 \times 1.3 \times 1 \text{ мм}^3$ для электросопротивления.

Эксперименты по высокоэнергетической рентгеновской дифракции осуществлялись на станции 11-ID-C синхротронного фотонного источника APS (Аргоннская национальная лаборатория, США). Энергия используемых рентгеновских фотонов составляла 115.1734 кэВ, длина волны $\lambda = 0.10765 \text{ \AA}$, обеспечивая область доступных векторов рассеяния Q до 30 \AA^{-1} . Для получения дифракционных картин от исследуемых образцов использовался полупроводниковый детектор на основе нелегированного германия. Дифракционные измерения проводились при комнатной температуре в вертикальной геометрии для уменьшения поляризационных эффектов. Анализ дифракционных данных включал поправки на мертвое время германиевого диода, геометрические и поляризационные коррекции, поправки на самопоглощение, рассеяние воздуха и фона инструмента. Вычисления изоэлектронной функции проводились с использованием теоретических релятивистских формфакторов и комптоновского рассеяния, позволяющие получить полный рентгеновский структурный фактор $S_X(Q)$.

Спектры комбинационного рассеяния измерялись на рамановском микроскопе-спектрометре Senterra (Bruker) с использованием когерентного

излучения с длиной волны 785 нм. Стекла в системе As–Te легко плавятся и кристаллизуются под лазерным пучком, поэтому мощность твердотельного лазерного диода была ограничена 1 мВт. Выбранный участок на поверхности образца контролировался до и после рамановских измерений на отсутствие видимых изменений. Каждый образец измерялся в трех–четырех разных местах, чтобы убедиться в воспроизводимости результатов.

Эксперименты при высоком давлении проводились в аппарате типа Тороид [24] с диаметром центральной лунки 15 мм. 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.

Измерения объема образцов при гидростатическом давлении проводилось с использованием тензометрической методики [25]. Абсолютная точность измерения объема для данной методики составляет 0.2%, чувствительность измерений — $10^{-3}\%$. Во избежание влияния «поверхностного эффекта» датчики приклеивались эпоксидным клеем при комнатной температуре. Большим достоинством метода является возможность исследования сжимаемости стекол с точностью, характерной для лучших рентгеновских данных для кристаллических образцов и с подробностью данных на уровне «непрерывной линии». В других известных методах точность хуже как минимум на порядок, и трудоемкость измерений такова, что в работах приводится менее 10-и точек измерения во всем диапазоне давлений. Кроме того, высокая чувствительность метода позволяет исследовать кинетику изменения объема под давлением в широком диапазоне времен, $10-10^7$ с. Важным достоинством метода является то, что барические зависимости объема могут быть получены как при увеличении, так и при сбросе давления, причем в условиях чистой гидростатики. Эта методика успешно применялась ранее для исследования оксидных и халькогенидных стекол под давлением (см., например, [26, 27]).

Электросопротивление стекла под давлением измерялось четырехзондовым методом на постоянном токе. Для пайки контактов применялся низкотемпературный припой In–Bi–Sn 3 : 1 : 1 по атомным

долям [19]. Припой близкого состава известен как сплав Филдса (“Field’s alloy”). Жало паяльника делалось из сплава Ag–Cu (72 вес. % Ag). Нагрев образца при пайке не превышал 70°C . Удельное электросопротивление получалось пересчетом сопротивления к начальным размерам образца. Возможная ошибка данных по удельному электросопротивлению определяется неточностями определения геометрического фактора образца и оценивается как $\pm 10\%$.

Релаксационные измерения объема и сопротивления под давлением в настоящей работе проводились только вблизи максимального давления, так как их релаксирующее поведение хорошо заметно и без специальных измерений по вариациям кажущегося объемного модуля, коррелирующим с вариациями скорости изменения давления. Специальных мер по поддержанию постоянной величины давления не предпринималось, а данные, полученные при медленно дрейфующей величине давления, пересчитывались к средней величине давления выдержки (см., например, [28]).

В связи с новыми интересными результатами, полученными в статье [23], большое внимание в настоящей работе было уделено исследованию релаксации объема и электросопротивления в уплотненном стекле после снятия давления. Акцент был сделан на построении подробной и точной «температурной истории» образцов. Температура измерялась как термопарой, закрепленной на камере высокого давления, так и цифровым термометром с датчиком, закрепленным на массивной крышке корпуса пресса, где и находились экспериментальные сборки в течение всего времени измерений. Заметим, что при резких изменениях погоды температура крышки пресса могла существенно отличаться от температуры значительно более массивного ядра пресса, хотя и не так сильно, как от температуры воздуха в лаборатории. На релаксационных зависимостях это сказывалось только в первый день измерений, когда камера, извлеченная из пресса, приходила в тепловое равновесие с крышкой пресса. Кроме того, для точной синхронизации показаний термопары и цифрового термометра вводилась также небольшая ($\approx 0.3^\circ\text{C}$) поправка, компенсирующая сдвиг их градуировок. В большом промежутке времени, где измерения в двух или трех экспериментах проводились параллельно, их температурные истории полностью совпадают с точностью до сдвига на время начала эксперимента.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Структура и динамика стекол

Результаты высокоэнергетической рентгеновской дифракции стеклообразного $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ в прямом и обратном пространстве приведены на рис. 2 в сравнении с полуторным теллуридом мышьяка $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Структурные факторы $S_X(Q)$ обоих стекол похожи и характеризуется небольшим первым острым дифракционным максимумом (FSDP, first sharp diffraction peak) при $Q_0 \approx 1.25 \text{ \AA}^{-1}$, интенсивными первым и вторым принципиальными пиками $S_X(Q)$ при 2.1 и 3.5 \AA^{-1} , и последующими отчетливыми осцилляциями вплоть до $Q_{max} = 30 \text{ \AA}^{-1}$, обеспечивающими хорошее разрешение в r -пространстве после фурье-преобразования. Принципиальные пики и осцилляции для стеклообразного $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ сдвинуты в сторону больших значений векторов рассеяния, означая уменьшение средних межатомных расстояний. FSDP, напротив, сдвинут в меньшие углы, а его амплитуда увеличилась вдвое по сравнению с $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Эта тенденция связана с увеличением концентрации мышьяка и большей роли корреляций As–As на уровне промежуточного порядка (5–8 Å) [20]. Полученные данные согласуются с известными опубликованными результатами [21, 22]. Рентгеновская полная корреляционная функция $T_X(r)$ двух стекол, рис. 2 г, показывает ожидаемое уменьшение межатомных расстояний и дальних корреляций в стеклообразном $g\text{-As}_3\text{Te}_2$. Пик ближайших соседей находится в районе 2.63 \AA , сильно асимметричный пик вторых соседей в районе 4 \AA , корреляции центр–центр между полиэдрами As–Te примерно при 6 \AA . Асимметричный пик ближайших соседей также состоит из трех атомных пар: (1) As–As при 2.48 \AA , (2) As–Te при 2.63 \AA и (3) Te–Te при 2.76 \AA . Стехиометрия As_3Te_2 предполагает, что 55.6% мышьяка должны образовывать гомополярные пары As–As, а остальные 44.4% — гетерополярные связи As–Te. Тем не менее оказывается, что, как и стехиометрический, полуторный теллурид As_2Te_3 , обогащенный мышьяком As_3Te_2 , обладает сильным химическим беспорядком и обнаруживает гомополярные пары Te–Te, которые не должны существовать в упорядоченном материале. Найденные межатомные расстояния и парциальные координационные числа приведены в таблице. Они согласуются с литературными данными [21, 22].

Спектроскопия комбинационного рассеяния подтверждает результаты рентгеновской дифракции

(рис. 3). Спектр валентных колебаний стеклообразного $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ состоит из трех типов мод: (1) As–As при 223 см^{-1} , (2) As–Te при 186 см^{-1} , и (3) Te–Te при 158 см^{-1} , которые соответствуют известным литературным данным [10]. Стехиометрическое стекло $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ показывает аналогичные моды, но другой амплитуды. Относительная интенсивность As–As почти в пять раз меньше, а парциальная доля Te–Te колебаний в три раза больше по сравнению с $g\text{-As}_3\text{Te}_2$. Таким образом, стеклообразный $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ отличается от $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ только количественно, большей концентрацией As–As и меньшей фракцией атомных пар Te–Te.

3.2. Исследования под давлением

Измерения объема проводились при непрерывном изменении давления со скоростью $0.07\text{--}0.12 \text{ ГПа/мин}$ при увеличении и $0.03\text{--}0.05 \text{ ГПа/мин}$ при уменьшении давления. Барические зависимости объема для двух разных образцов стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ в сравнении с данными для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ представлены на рис. 4. Кривые сжатия–разгрузки для обоих образцов совпадают с высокой точностью (порядка 0.1%). Кривая сжатия не аппроксимируется единым простым уравнением состояния, упругое поведение, как и для стехиометрического стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, наблюдается лишь до давления 1 ГПа . В диапазоне давлений $2\text{--}4 \text{ ГПа}$ наблюдается аномальное уменьшение объема, более растянутое по сравнению со стеклом $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Гистерезис по давлению между кривыми сжатия и разгрузки и остаточное уплотнение для $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ существенно (почти в два раза) выше чем для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. На каждом из образцов проводились релаксационные измерения при максимальном давлении. Изменение объема на больших временах пропорционально логарифму времени, интенсивность релаксации близка к таковой для стехиометрического стекла (см. врезку на рис. 4).

Высокая чувствительность тензометрического метода позволяет получить эффективные объемные модули сжатия стекол прямым дифференцированием по точкам без дополнительной обработки. На рис. 5 представлены модули сжатия для стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ в зависимости от давления в сравнении с данными для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Почти линейный рост объемного модуля сжатия с давлением наблюдается до 1 ГПа . На начальном участке модуль сжатия практически такой же, как и для стехиометрического стекла $B = 15.8 \pm 0.15 \text{ ГПа}$, а его производная по

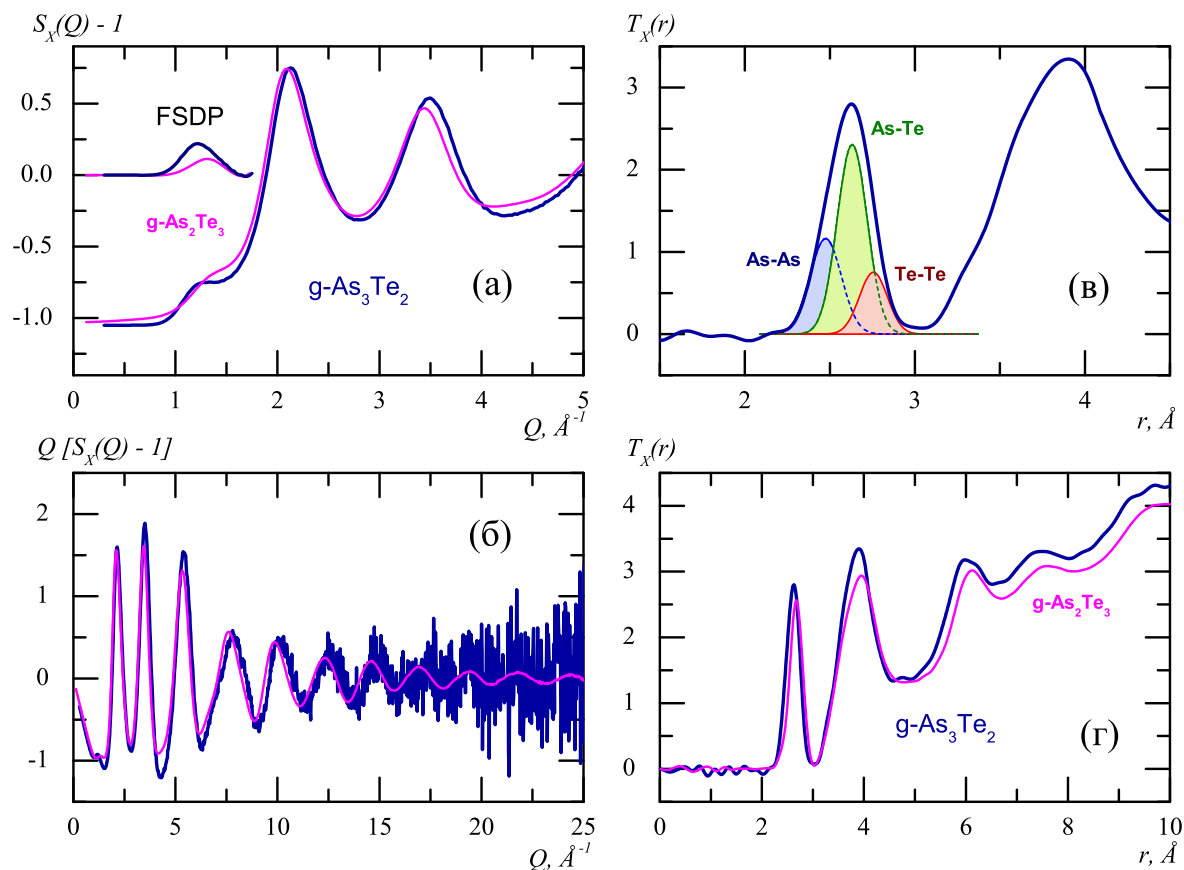


Рис. 2. Высокоэнергетическая рентгеновская дифракция стеклообразных $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ и $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. а) Структурный фактор $S_X(Q)$ в низких векторах рассеяния $Q \leq 5 \text{ \AA}^{-1}$; вставка показывает первый острый дифракционный максимум (FSDP) при $Q_0 \approx 1.25 \text{ \AA}^{-1}$. б) Приведенный структурный фактор $Q[S_X(Q) - 1]$ в расширенном диапазоне Q . в) Типичная обработка пика ближайших соседей полной корреляционной функции $T_X(r)$ для $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ в районе 2.6 \AA ; корреляции As-As, As-Te и Te-Te выделены соответственно светло-синим, светло-зеленым и светло-красным цветом. г) Полная корреляционная функция $T_X(r)$ для $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ и $g\text{-As}_2\text{Te}_3$

Таблица 1. Межатомные расстояния r_{ij} и парциальные координационные числа N_{ij} для $g\text{-As}_3\text{Te}_2$

As-As		As-Te		Te-Te		$N_{\text{As-X}}$	$N_{\text{Te-X}}$
$r_{\text{AsAs}}, \text{ \AA}$	$N_{\text{As-As}}$	$r_{\text{AsTe}}, \text{ \AA}$	$N_{\text{As-Te}}$	$r_{\text{TeTe}}, \text{ \AA}$	$N_{\text{Te-Te}}$		
2.48(1)	1.92(5)	2.63(1)	1.08(5)	2.76(1)	0.58(5)	3.00(8)	2.20(8)

давлению несколько выше, $dB/dP = 7 \pm 0.2$ (среднее значение в диапазоне 0–1 ГПа). При дальнейшем увеличении давления наблюдается уменьшение производной dB/dP и переход к отрицательной производной (смягчение модуля), затянутое до более высоких давлений по сравнению с аналогичным поведением для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Максимальное смягчение

релаксирующего модуля наблюдается при 3.5 ГПа (для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ —соответственно при 2.5 ГПа). Небольшие нерегулярности в значениях релаксирующего модуля воспроизводят вариации скорости изменения давления в той области, где есть релаксация. Как и для стехиометрического стекла, при давлении выше 4.5 ГПа при сжатии наблюдается уменьшение

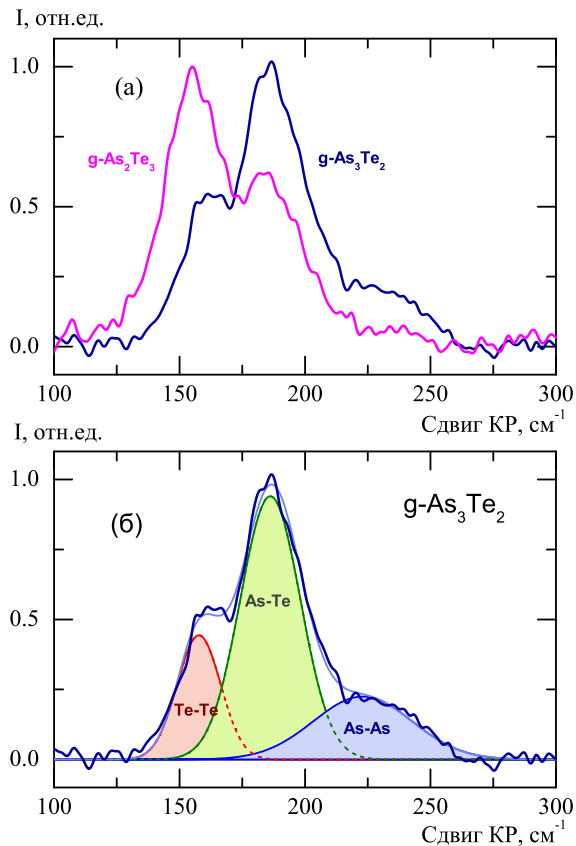


Рис. 3. а) Спектры комбинационного рассеяния стеклообразных $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ и $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. б) Типичная обработка спектра $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ тремя гауссианами, соответствующими валентным колебаниям As–As, As–Te и Te–Te, которые выделены соответственно светло-синим, светло-зеленым и светло-красным цветом

наклона барической зависимости эффективного модуля сжатия (дополнительное смягчение модуля), связанное с «включением» новых релаксационных процессов. При сбросе давления стекло $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ ведет себя упруго вплоть до 1.5 ГПа, модуль сжатия при этом соответствует отрелаксированным значениям. При более низких давлениях наблюдается нарастающее смягчение модуля, связанное с интенсивной релаксацией, которая продолжается и при нормальном давлении (см. ниже). Барическая зависимость отрелаксированного модуля сжатия при снижении давления, так же как и для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, претерпевает отчетливый излом в районе 4 ГПа, при этом значения dB/dP уменьшаются от 7.2 до 5.2.

На рис. 6 представлены барические зависимости электропроводности стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ в срав-

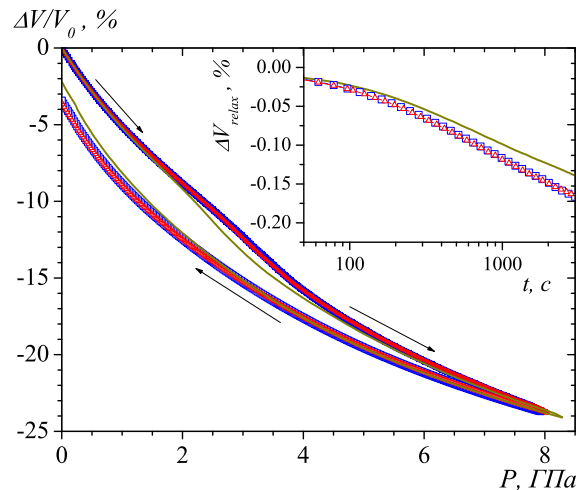


Рис. 4. Барические зависимости объема $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ стекла при увеличении (сплошные символы) и уменьшении (открытые символы) давления. Показаны результаты двух экспериментов. Стрелки указывают направление изменения давления. На вставке показана релаксация объема стекла во время выдержки при максимальном давлении. Сплошная линия (и на основном рисунке) обозначает соответствующие данные для стехиометрического стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, полученные в работе [19]

нении с данными для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. Сопротивление падает почти на восемь порядков величины, металлический уровень проводимости достигается при давлении 6 ГПа, что заметно выше, чем для стехиометрического стекла. Исходное сопротивление стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ более чем на порядок выше, чем для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, в целом металлизация под давлением более размыта и затянута. Сопротивление при максимальном давлении также в два раза выше, чем для стехиометрического стекла. Из абсолютно гладких барических зависимостей электропроводности и объема можно сделать вывод, что металлизация происходит плавно без кристаллизации. Таким образом, $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ является вторым после $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ примером объемного стекла, где изучена обратимая металлизация при сжатии. Как и для объема, для сопротивления при максимальных давлениях наблюдается логарифмическая по времени релаксация примерно с той же интенсивностью, что и для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ (см. врезку на рис. 6). Обратный переход металл–диэлектрик при сбросе наблюдается примерно при 4 ГПа. Как и в случае барических зависимостей объема, гистерезис по сопротивлению между прямым и обратным ходом для нестехиометрического стекла существенно выше чем для

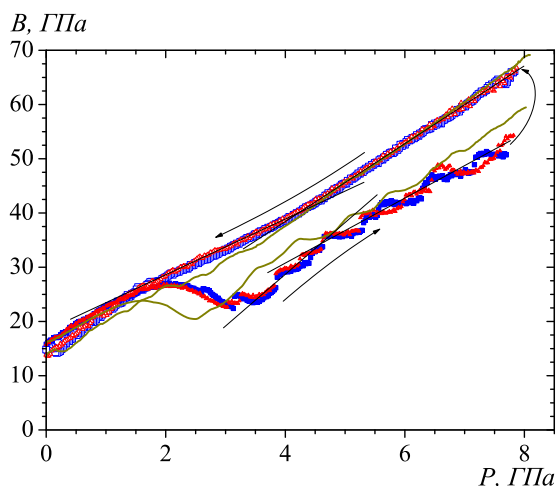


Рис. 5. Кажущиеся объемные модули стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$, полученные из исходных $V(P)$ данных как $B = -V \cdot dP/dV$, при увеличении (сплошные символы) и уменьшении (открытые символы) давления. Тонкие прямые линии подчеркивают изломы на барических зависимостях объемного модуля при увеличении и уменьшении давления. Стрелки указывают направление хода по давлению. Сплошная линия обозначает сильно сглаженные данные для стехиометрического стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, полученные в работе [19]. Цвета и символы, которыми представлены результаты различных экспериментов, соответствуют обозначениям на графиках $V(P)$

$g\text{-As}_2\text{Te}_3$. После сброса давления образец имел электросопротивление почти на три порядка ниже исходного.

3.3. Релаксация уплотненных стекол

Как уже говорилось, остаточное уплотнение стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ после сброса давления почти в 2 раза превышает таковое для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ и составляет 3.5%. Представляло интерес детально исследовать процессы релаксации плотности и электросопротивления уплотненных стекол в зависимости от времени при нормальном давлении. Для стехиометрического стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ такие исследования не проводились. Методика изучения релаксационных процессов в стеклах с одновременной записью «температурной истории» и введения шкалы «эффективного времени» до сих пор была апробирована лишь на уплотненном стекле $g\text{-GeS}_2$ [23]. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные по релаксации объема и электросопротивления для трех образцов стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ представлены соответственно на рис. 7 и рис. 8.

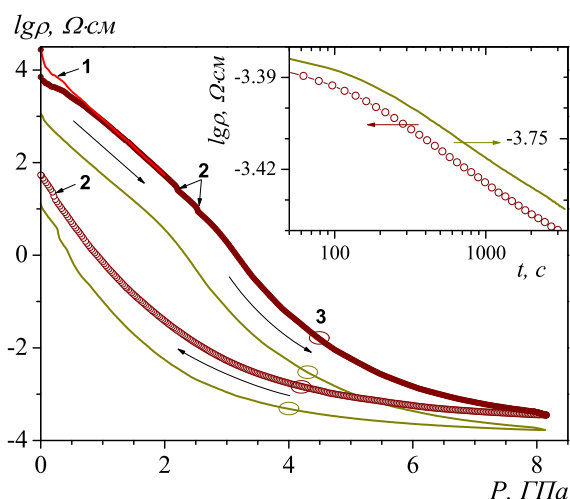


Рис. 6. Барические зависимости удельного электросопротивления стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ при увеличении (сплошные символы) и уменьшении (открытые символы) гидростатического давления. Длинные стрелки указывают направление хода по давлению; 1 — линия, полученная пересчетом данных в предположении постоянства величины шунтирующего сопротивления среды (≈ 100 кОм), 2 — точки кратковременных остановок для оценки скорости релаксации сопротивления, 3 — овалы — области, соответствующие положениям изломов на барических зависимостях объемного модуля. На вставке показана релаксация электросопротивления при максимальном давлении. Сплошная линия (и на основном рисунке и на вставке) представляет данные для стехиометрического стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ [19]. Левая и правая оси на вставке даны соответственно для $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ и $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ (принадлежность поясняется стрелками)

За времена порядка 10^7 с объем уплотненных образцов возрастает почти на 2%, а электросопротивление — на полтора порядка величины. Во всем диапазоне времен наблюдается логарифмический характер релаксационных процессов. Отклонения от логарифмического закона в начале выдержки (многократно обсужденное в наших работах) связано с предысторией («не-мгновенностью» возбуждения системы).

Из-за наличия двух шкал времени t и t^* рис. 7 и рис. 8 сложны для восприятия и требуют дополнительных пояснений. Вначале предположим, что «правильные» релаксационные зависимости при строго постоянной температуре T_0 , скажем, при 25°C , имели бы в точности линейный вид. В реальном эксперименте при отличающейся от 25°C температуре на малом интервале времени dt скорость релаксации будет отличаться от «правильной», при-

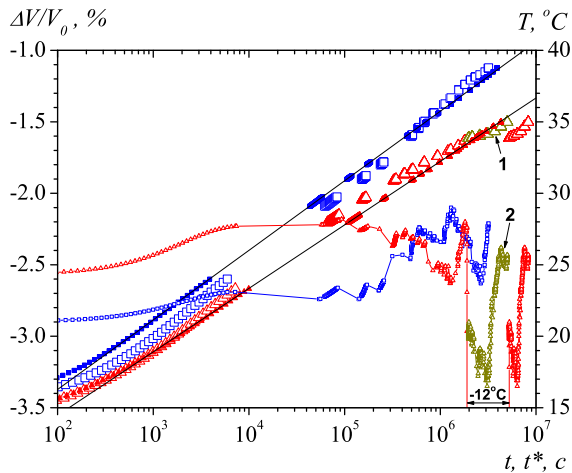


Рис. 7. Релаксация объема уплотненного стекла после снятия высокого давления. Цвета и символы, обозначающие различные эксперименты, соответствуют графикам сжимаемости и объемного модуля. Крупные открытые символы обозначают реальные экспериментальные зависимости, полученные при «комнатной» температуре. Маленькие открытые символы и правая шкала ординат — значения температур экспериментальныхборок в процессе измерения релаксации. Показана область заморозки (-12°C) одного из экспериментов. В обоих случаях нижняя шкала — реальное физическое время t ; 1 — положение точек объема и 2 — температуры при вычитании времени заморозки сборки. Они даны для удобства восприятия и в расчетах не использовались. Сплошные символы и шкала «эффективного времени» t^* — результаты пересчета исходных данных к температуре 25°C с энергией активации $E_a = 1.3$ эВ. Прямые линии подчеркивают качество выпрямления исходных зависимостей

чем это отличие будет определяться и реальной температурой, и энергией активации процесса релаксации. Суть «эффективного времени» t^* такова, что если на каком-то интервале физического времени dt скорость релаксации в два раза больше «правильной», то и интервал времени dt^* будет в два раза больше интервала физического времени dt . По этому принципу строится вычислительная схема, включающая всю релаксационную зависимость, всю «температурную историю» и одно число — предполагаемую энергию активации процесса релаксации E_a (подробности см. в [23]). Далее идет подбор величины E_a . Для каждого нового значения E_a пересчитывается весь эксперимент, строится новая шкала t^* (как последовательная сумма всех интервалов dt^*) и новая релаксационная зависимость как функция от t^* . При некотором значении E_a релаксационная зависимость (как функция от t^*) «выпрямляется»

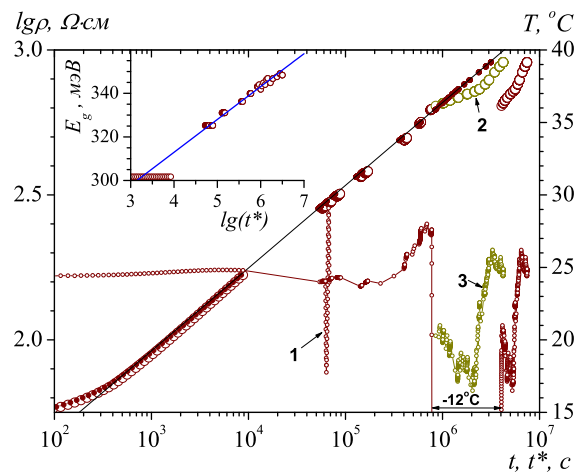


Рис. 8. Релаксация электросопротивления уплотненного стекла после снятия высокого давления. Крупные открытые символы обозначают экспериментальные значения удельного электросопротивления, приведенные к температуре 25°C с помощью термической щели E_g , определявшейся в каждый день измерений (в первый день — экстраполяция). Маленькие открытые символы и правая шкала ординат — значение температуры экспериментальной сборки в процессе измерения релаксации. Показана область заморозки (-12°C) эксперимента. В обоих случаях, нижняя шкала — реальное физическое время t ; 1 — ход по температуре для определения термической щели E_g , показан только один ход второго дня измерений для сохранения разборчивости графика температурной истории релаксации, 2 — положение точек сопротивления и 3 — температуры при вычитании времени заморозки сборки. Они даны для удобства восприятия и в расчетах не использовались. Сплошные символы и шкала «эффективного времени» t^* — результаты пересчета исходных данных к температуре 25°C с энергией активации $E_a = 1.3$ эВ. Прямая линия подчеркивают точность выпрямления. На вставке показана зависимость термической щели E_g как функции логарифма «эффективного времени» t^*

в линию. Это значение E_a и считается окончательным ответом задачи. Разумеется, при наличии трех экспериментов все три релаксационные зависимости должны «выпрямляться» при этом значении E_a , хотя для каждого эксперимента шкала t^* будет своя, так как «температурные истории» всех экспериментов различны. На этом этапе уже понятно, что первоначальное предположение было излишним. Если бы истинный релаксационный закон был бы каким-то другим, то просто отсутствовало бы единственное число E_a , решающее задачу. Заметим, что выбор T_0 , вообще говоря, произволен, при другом его значении у всех интервалов dt^* появится одинаковый множи-

тель и получившаяся релаксационная зависимость просто сдвинется, сохраняя и линейность, и наклон.

Как и для $g\text{-GeS}_2$ установлено, что релаксационным процессам в $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ соответствует постоянная энергия активации 1.3 эВ (с точностью 3–5%), при которой происходит «выпрямление» релаксационных зависимостей с тем лишь различием, что для $g\text{-GeS}_2$ E_a в начале процесса релаксации (1.6 эВ) значительно сильнее отличалась от равновесной энергии связи атомов (2.46 эВ для связи Ge–S). Последнее также легко объяснимо тем, что остаточное уплотнение стекла $g\text{-GeS}_2$ было почти вдвое больше чем у $g\text{-As}_3\text{Te}_2$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Таким образом, основной результат настоящей работы состоит в том, что поведение под давлением стеклообразного теллурида мышьяка с составом, сильно отличающимся от стехиометрии, $g\text{-As}_3\text{Te}_2$, качественно похоже на поведение «классического» стекла стехиометрического состава $g\text{-As}_2\text{Te}_3$. В $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ при сжатии наблюдается полиаморфное превращение со смягчением релаксирующего модуля сжатия и последующей металлизацией. Как и для стехиометрического стекла, в $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ наблюдаются изломы на барической зависимости объемного модуля сжатия в области металлизации как на прямом, так и на обратном ходу. Можно предположить, что металлизация может ускорять процессы структурной релаксации за счет снижения потенциальных барьеров для перескоков атомов между различными локальными конфигурациями. Излом на обратном ходу может быть связан со вкладом в модуль электронов проводимости при давлениях выше 4 ГПа. В случае стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ эта релаксация приводит к частичному «залечиванию» химического беспорядка [19]. Как и для $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, металлизация стекла нестехиометрического состава $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ происходит без кристаллизации и обратима: после сброса давления стекло является полупроводником, хотя и с меньшей величиной энергии активации. Основные отличия в поведении $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ от стехиометрического стекла — это затаянность полиаморфного превращения в область более высоких давлений; более высокое давление прямого и обратного перехода полупроводник–металл; более широкий гистерезис между прямым и обратным ходом как по объему, так и по сопротивлению; существенно более высокое остаточное уплотнение стекла после

сброса давления. На первый взгляд, схожесть в поведении стехиометрического и нестехиометрического стекол представляется странной. Однако следует учесть большую степень химического беспорядка, характерную для обоих.

Ранее нами была предложена модель структуры стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$ [19], основанная на предположении, что основными элементами структуры являются пирамидки $\text{AsTe}_3/2$, попеременно связанными ребрами или вершинами, а также кольца As_3Te_3 и As_6Te_6 . Полиаморфизм стехиометрического стекла, очевидно, связан с изменением промежуточного порядка (типа связности части пирамидок) и изменением степени химического беспорядка. В стекле $g\text{-As}_3\text{Te}_2$, по-видимому, химический и структурный беспорядки еще больше: помимо тех же пирамидок и колец в структуре, очевидно, присутствуют элементы сетки из атомов мышьяка. Эта более высокая степень беспорядка и существенно более высокая концентрация «неправильных» пар As–As приводит к наблюдаемым различиям в поведении этого стекла под давлением и существенно более высокому остаточному уплотнению.

Детально исследована релаксация уплотненного теллуридного стекла при нормальном давлении. Оказалось, что модель, основанная на представлениях о «самоорганизованной критичности» [29] процесса релаксации, предложенная нами ранее для описания релаксации уплотненного стекла $g\text{-GeS}_2$, прекрасно описывает и поведение стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$. В рамках данной модели логарифмическая по времени релаксация связана не с изначально имеющимся очень широким распределением энергий активации, а с сильным понижением энергии активации для ряда атомов после первого прыжка частицы. В результате первый акт активации (с энергией 1.3 эВ) приводит к лавине очень большого числа прыжков ($\sim 10^{10}$ в начале релаксации). Энергия активации 1.3 эВ несколько меньше энергии разрыва связи (As–As — 1.51 эВ, As–Te — 1.41 эВ), что логично, так как разрываются сильно растянутые связи, удерживающие стекло в уплотненном состоянии. Это, в свою очередь, приводит к появлению в ближайшем окружении дополнительных «слабых» мест с низкой энергией активации прыжков. Успешное применение данной модели к стеклу $g\text{-As}_3\text{Te}_2$, сильно отличающемуся по структуре и свойствам от стекла $g\text{-GeS}_2$ является сильным аргументом в пользу универсальности данного подхода. Интересно, что за все время релаксационного эксперимента

отклонения от логарифмической зависимости не наблюдалось как для объема, так и для электросопротивления. При этом уплотнение объема отрелаксировало на 60–70% а электросопротивление — более чем на порядок величины. Экстраполяция сопротивления к начальному значению дает оценку порядка $(3-4) \cdot 10^{11}$ с. Величина термической щели E_g (при том наклоне, что показан на врезке к рис. 8) на таких временах будет около 427 мэВ, что несколько меньше исходного значения. Заметим, что релаксация сопротивления только на 90% определяется релаксацией E_g , существуют, видимо, и другие процессы. Оценка «времени возврата» по релаксационным зависимостям объема дает существенно меньшие времена в районе 10^9-10^{10} с, хотя точность такой оценки значительно хуже. Кроме того, структура стекла, отрелаксировавшего после действия давления, не обязана совпадать со структурой закаленного и отожженного стекла. Это могут быть «немного разные» стекла. На последних стадиях релаксации энергия E_a должна немного увеличиваться, приближаясь к усредненной равновесной энергии связи, что также осложняет оценки, делая их скорее умозрительными.

Таким образом, прецизионные измерения объема и электросопротивления под давлением в гидростатических условиях позволили установить основные черты превращений в стекле сильно нестехиометрического состава $g\text{-As}_3\text{Te}_2$. Имеются достаточно четко выраженные интервалы давлений: до 1 ГПа — нормальное упругое поведение; от 1 до 2 ГПа — начало неупругого поведения; от 2 до 4 ГПа — полиаморфное превращение, сопровождаемое сильным смягчением эффективного модуля сжатия; 4–8 ГПа — неупругое поведение с умеренной релаксацией и плавной металлизацией при 6 ГПа. Размытое превращение в данном стекле обратимо лишь частично. Обратный переход металл–полупроводник происходит при давлении около 4 ГПа. Остаточное уплотнение после сброса давления составляет 3.5%, электросопротивление этого уплотненного стекла почти на 3 порядка величины ниже чем у исходного. Качественно поведение стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ под давлением похоже на поведение «классического» стехиометрического стекла $g\text{-As}_2\text{Te}_3$, однако имеются существенные количественные различия. Логарифмическая релаксация объема и электросопротивления уплотненного стекла $g\text{-As}_3\text{Te}_2$ при нормальном давлении наблюдается в широком интервале времен (до $5 \cdot 10^6$ с) и хорошо описывается моделью «лавины» прыжков после первого акта активации с постоянной энергией 1.3 эВ.

Благодарности. Авторы благодарны И.П. Зиброву за помощь при фазовом анализе образцов.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант N 19-12-00111).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Wuttig and N. Yamada, *Nat. Mater.* **6**, 824 (2007).
2. S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Pledel, X.-H. Zhang, F. Smektala, and J. Lucas, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1847 (2006).
3. M. H. R. Lankhorst, B. W. S. M. M. Ketelaars, and R. A. M. Wolters, *Nature Mater.* **4**, 347 (2005).
4. J. Cornet and D. Rossier, *J. Non-Cryst. Solids* **12**, 85 (1973).
5. Q. Ma, D. Raoux, and S. Benazeth, *Phys. Rev. B* **48**, 16332 (1993).
6. K. Abe, O. Uemura, T. Usuki, Y. Kameda, and M. Sakurai, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234**, 682 (1998).
7. G. Faigel, L. Granasy, I. Vincze, and Dewaard, *J. Non-Cryst. Solids* **57**, 411 (1983).
8. P. Jónvári, S. N. Yannopoulos, I. Kaban, A. Kalampounias, I. Lishchynskyy, B. Beuneu, O. Kostadinova, E. Welter, and A. Schöps, *J. Chem. Phys.* **129**, 214502 (2008).
9. S. Sen, S. Joshi, B. G. Aitken, and S. Khalid, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 4620 (2008).
10. A. Tverjanovich, K. Rodionov, and E. Bychkov, *J. Solid-State Chem.* **190**, 271 (2012).
11. D. C. Kaseman, I. Hung, K. Lee, K. Kovnir, Z. Gan, B. Aitken, and S. Sen, *J. Phys. Chem. B* **119**, 2081 (2015).
12. M. Dongol, T. Gerber, M. Hafiz, M. Abou-Zied, and A. F. Elhady, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6213 (2006).
13. T. G. Edwards, E. L. Gjersing, S. Sen, S. C. Currie, and B.G. Aitken, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 3036 (2011).
14. M. Tenhover, P. Boolchand, and W. J. Bresser, *Phys. Rev. B* **27**, 7533 (1983).

15. S. S. K. Titus, R. Chatterjee, S. Asokan, and A. Kumar, *Phys. Rev. B* **48**, 14650 (1993).
16. S. Sen, S. Soyer Uzun, C. J. Benmore, and B. J. Aitken, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 405401 (2010).
17. A. Tverjanovich, M. Yagodkina, and V. Strykanov, *J. Non-Cryst. Solids* **223**, 86 (1998).
18. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O.ЮВ. Tsiok, *Phys. Rev. B* **95**, 054205 (2017).
19. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, *ЖЭТФ* **152**, 530 (2017).
20. E. Bychkov, C. J. Benmore, and D. L. Price, *Phys. Rev. B* **72**, 172107 (2005).
21. Q. Ma, D. Raoux, and S. Bénazeth, *Phys. Rev. B* **48**, 16332 (1993).
22. P. Jónvári, S.N. Yannopoulos, I. Kaban, A. Kalampounias, I. Lishchynskyy, B. Beuneu, O. Kostadinova, E. Welter, and A. Schöps, *J. Chem. Phys.* **129**, 214502 (2008).
23. О. Б. Циок, В. В. Бражкин, А. С. Тверьянович, Е. Бычков, *ЖЭТФ* **161**(1), 65 (2022).
24. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, *High Press. Res.* **24**, 371 (2004).
25. О. В. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, *High Pressure Research* **10**, 523 (1992).
26. О. В. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 999 (1998).
27. V. V. Brazhkin, E. Bychkov, and O. В. Tsiok, *Phys. Chem. B* **120**, 358 (2016).
28. В. В. Бражкин, Е. Бычков, А. С. Тверьянович, О.Б. Циок, *ЖЭТФ* **157**, 679 (2020).
29. P. Bak, *How Nature Works: the Science of Self-Organized Criticality*, Springer-Verlag, New York Inc. (1996).