

СЖИМАЕМОСТЬ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНОГО СЕЛЕНА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

О. Б. Циок, В. В. Бразжкин*

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

Поступила в редакцию 6 июня 2018 г.

Представлены результаты прецизионных измерений объема и электросопротивления стеклообразного селена (g-Se) при высоких гидростатических давлениях до 9 ГПа. Объемный модуль при нормальном давлении $B = 9.05 \pm 0.15$ ГПа и его барическая производная $B'_P = 6.4 \pm 0.2$ хорошо ложатся на общую концентрационную зависимость свойств стекол в системе Se–Ge. Обнаружено существенно нелинейное поведение объемного модуля в области давлений $P < 3$ ГПа, не связанное с релаксацией плотности стекла, отсутствующей при этих давлениях. Электросопротивление g-Se падает почти экспоненциально с ростом давления, достигая уровня 20 Ом·см при давлении 8.75 ГПа. Неупругое поведение и слабая релаксация объема для g-Se начинается при давлениях выше 3.5 ГПа. При давлениях свыше 8 ГПа как объем, так и логарифм электросопротивления демонстрируют заметную (логарифмическую по времени) релаксацию. Наблюдающиеся гистерезис объема (1%) и значительный (два порядка величины) гистерезис электросопротивления связаны с релаксационной перестройкой структуры стекла под давлением. Они не могут быть объяснены частичной кристаллизацией стекла, так как примесь кристаллической фазы сразу после экспериментов не обнаруживалась. Заметная (около 1.5%) примесь кристаллической фазы появляется в образце только после длительной, в течение суток, выдержки при давлении выше 8 ГПа. Также исследовалась кинетика кристаллизации g-Se при нормальных условиях после воздействия высокого давления.

DOI: 10.1134/S0044451018120155

1. ВВЕДЕНИЕ

Селен является, пожалуй, единственным широко распространенным элементарным веществом, для которого стеклообразное состояние является обычным. Связано это со структурой жидкого селена, в основе которой лежат длинные квазиодномерные цепочки из двух координированных атомов, для упорядочения которых требуется очень маленькая скорость охлаждения. Критическая скорость охлаждения расплава селена составляет около 20 К/мин [1]. Селен был первым полупроводником, использованным в силовой электронике, широко применялся на заре развития светоконтрольной техники и до сих пор широко используется в электронике и оптоэлектронике [1]. При высоких давлениях селен был впервые исследован в пионерских работах Бри-

джмена [2]. Пик исследовательской активности приходился на 70–80 гг. прошлого века [3]. Значительный разброс экспериментальных данных по объемному модулю (6.7–10.5 ГПа), его барической производной (3.2–10.5), электросопротивлению (на порядки величины), давлению кристаллизации (от 6 до 14 ГПа), имевшийся в ранних работах, вполне объясним ввиду несовершенства и низкой точности применявшихся экспериментальных методик. В работах, выполненных за последние 30 лет современными методами, разброс параметров был немного сужен, но не настолько, чтобы считаться удовлетворительным. Установлено, что процессы кристаллизации g-Se сильно зависят от времени наблюдения и от степени гидростатичности среды, передающей давления, и наиболее достоверные значения давления кристаллизации лежат в интервале 9–11 ГПа. В работе [4] объяснено аномальное уменьшение электросопротивления g-Se на начальном этапе кристаллизации: оказалось, что при кристаллизации под давлением на первом этапе образуется

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

метастабильная металлическая моноклинная фаза, которая постепенно трансформируется в полупроводниковую тригональную, стабильную при данных условиях. Вместе с тем, данные о поведении объема g-Se при сжатии остаются противоречивыми. Так, по данным работы [5], сжимаемость стеклообразного селена хорошо согласуется с данными ранних работ [2, 6], а в более поздней работе [4], претендующей на точность измерения 0.45 %, объем g-Se при давлениях 8–10 ГПа оказывается на 3.5–4 % меньше. Весьма необычным выглядел также обнаруженный в этой работе новый эффект (volume expansion phenomenon), заключающийся в увеличении объема селена при его кристаллизации в равновесную тригональную модификацию под давлением 10.5 ГПа.

Интерес авторов настоящей работы к исследованиям селена возник в ходе продолжения исследований сжимаемости и процессов структурной релаксации в стеклах в системе Se–Ge [7]. В этой работе было выделено два процесса, ответственных за структурную релаксацию стекол, один из которых, явно заметный при малых концентрациях германия, мог бы быть связан со свойствами чистого g-Se.

Цель настоящей работы заключается в прецизионном измерении сжимаемости, электросопротивления и релаксационных процессов в g-Se при высоких гидростатических давлениях до 9 ГПа. Кроме того, в результате систематизации результатов рентгеноструктурных исследований, проводившихся на всех этапах работы, были получены новые результаты, касающиеся кристаллизации g-Se как непосредственно под давлением, так и при нормальных условиях после воздействия высокого давления.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

В качестве исходного материала для приготовления образцов был использован чистый (99.999 %) селен (Aldrich Chemical Ltd.). Материал содержал заметную примесь кристаллической фазы. Селен расплавлялся в медной форме, имеющей форму щели размерами примерно $20 \times 10 \times 2.5$ мм³ с тонким тефлоновым покрытием для химической изоляции. Расплав перегревался до 270 °С (температура плавления кристаллического селена 220 °С) и закачивался до 0 °С вдавливанием медной формы в лед. Начальная скорость охлаждения была не менее 50 К/с. Получившийся слиток был свободен от примесей кристаллической фазы, причем даже после 9 месяцев хранения при комнатной температуре (время проведения всех экспериментов настоя-

щей работы) примесь кристаллической фазы рентгеновскими методами не обнаруживалась. Поскольку реальные скорости охлаждения в центре слитка и на поверхности могли существенно различаться, для учета возможных вариаций свойств стекла образцы для экспериментов выкалывались из разных мест полученного слитка и с разной ориентацией относительно его плоскости. Затем образцы обтачивались до формы прямоугольного параллелепипеда размерами примерно $3 \times 2 \times 1.5$ мм³ для измерения сжимаемости, $2.5 \times 1 \times 1$ мм³ — для четырехзондового измерения электросопротивления и $2 \times 2 \times 1$ мм³ — для двухзондового измерения электросопротивления («конденсаторная» геометрия).

Эксперименты при высоком давлении проводились в аппарате Торойд [8] с диаметром центральной лунки 15 мм. Для измерения объема образцов при высоком гидростатическом давлении применялась тензометрическая методика [9], которая успешно использовалась нами ранее для изучения оксидных и халькогенидных стекол [7, 10–12]. Ее абсолютная точность, сравнимая с точностью лучших рентгеновских данных для кристаллов, и при этом высокая (порядка 10^{-5}) чувствительность позволяют исследовать процессы релаксации объема при фиксированном давлении. Для исключения возможности появления зародышей кристаллической фазы в образцах g-Se, тензодатчики приклеивались к образцу эпоксидным клеем при комнатной температуре. Это увеличивает возможную систематическую ошибку измерений объема до 0.2 % при максимальном давлении. В качестве гидростатической среды использовалась смесь метанол–этанол (4 : 1). Давление измерялось калиброванным манганиновым датчиком. Абсолютная точность измерения давления ограничена уровнем 1 %, определяемым точностью современной шкалы реперов в этом диапазоне давлений. При этом воспроизводимость шкалы давлений во всей серии экспериментов в гидростатике была не хуже 0.1 %.

Измерения проводились при непрерывном изменении давления со скоростью около 0.1 ГПа/мин при увеличении давления и 0.03 ГПа/мин при его уменьшении. Удельное сопротивление g-Se измерялось в двух экспериментах. В первом эксперименте для расширения диапазона измеряемых величин использовался двухзондовый метод с «конденсаторной» геометрией образца и диэлектрической средой, передающей давление на образец. Контакты к образцу изготавливались из серебряной пасты на клеевой основе. В качестве среды использовалась смесь 1 : 1 ацетатного силиконового герметика и полиси-

локсановой жидкости ПЭС-5. Сложности с измерением давления в такой среде были решены установкой в ячейку высокого давления висмутового репера в дополнение к манганиновому датчику давления, что позволило скорректировать показания манганинового манометра как при увеличении, так и при снижении давления. Значительная поправка требовалась также и при пересчете измеренных значений $R(P)$ в величины удельного сопротивления $\rho(P)$. Дело в том, что клееные контакты фактически представляют собой массив параллельно включенных точечных контактов с плотностью тока около точек, во много раз большей средней плотности тока через образец. Это приводит к существенному завышению удельного сопротивления, вычисленного по геометрическому фактору образца, особенно для коротких образцов большого сечения. При стабильных контактах поправка сводится к дополнительному множителю, увеличивающему эффективную длину образца.

Во втором эксперименте были сделаны точные ($\sim 10\%$) измерения удельного электросопротивления при гидростатическом давлении четырехзондовым методом на паяных контактах. Платой за точность было ограничение верхней границы измеряемых сопротивлений на уровне 10^5 Ом·см. Для пайки контактов использовался эвтектический сплав In–Bi–Sn (3:1:1), предложенный нами ранее для пайки контактов к As_2Te_3 [12], припой близкого состава известен также как сплав Филдса. Пайка проводилась при температуре жала паяльника $64 \pm 0.5^\circ C$. Для проверки отсутствия кристаллизации после изготовления контактов проводилась также «имитация пайки» на образце близкого размера при увеличенной на $4^\circ C$ температуре жала и удвоенном времени пайки. Образец затем исследовался рентгеновскими методами. Контроль за присутствием в образцах следов кристаллической фазы как до, так и после воздействия высокого давления многократно проводился в течение всей работы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения объема под давлением на трех различных образцах представлены на рис. 1. Измерения проводились с шагом по давлению в 0.02–0.03 ГПа, что позволяло получить практически сплошные кривые, не требующие интерполяции. Для сравнения на рисунке представлены экспериментальные точки из работ [4, 5], а также результаты наиболее точных ранних измерений, проведен-

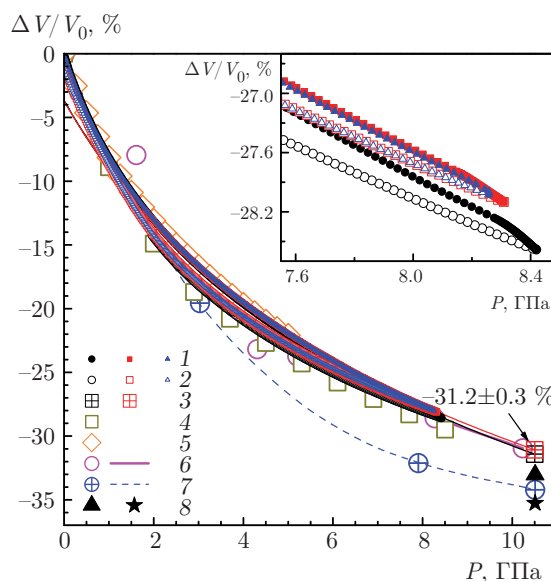


Рис. 1. (В цвете онлайн) Зависимости объема от давления для стеклообразного селена по результатам трех экспериментов при увеличении (1) и уменьшении (2) давления, а также экстраполяция к 10.5 ГПа (3). Для сравнения показаны литературные данные: 4 — [2] с исправленной выше 2.5 ГПа шкалой давлений; 5 — [6]; 6 — [5]; 7 — [4]. Символами 8 обозначены объемы двух кристаллических фаз после кристаллизации под давлением [4]. На вставке показана «лупа» области максимальных давлений для демонстрации характерной воспроизводимости тензометрических измерений и масштаба релаксационных изменений объема

ных в камерах типа поршень–цилиндр для образцов большого размера [2, 6] (данные Бриджмена приведены в соответствие с современной шкалой реперов путем линейной коррекции шкалы давлений выше 2.5 ГПа: 4 ГПа \rightarrow 3.7 ГПа (Ti); 9 ГПа \rightarrow 7.7 ГПа (Bi)). Результаты прецизионных измерений настоящей работы неплохо согласуются со всеми литературными данными за исключением данных работы [4]. По-видимому, метод микротомографии, использованный в этой работе для измерения объема стекла, имеет не учтенный авторами источник систематической ошибки. Экстраполяция наших данных к давлению 10.5 ГПа дает для сжатия g-Se величину $31.2 \pm 0.3\%$. Стеклообразный селен имеет больший объем, чем обе кристаллические фазы: на 2% для равновесной тригональной фазы и на 4% для метастабильной моноклинной фазы. Поэтому заявленного в работе [4] явления «аномального объемного расширения» не существует. При снижении давления на зависимостях наблюдается небольшой гистерезис, достигающий 1.3–1.5% при 3 ГПа и остаточное

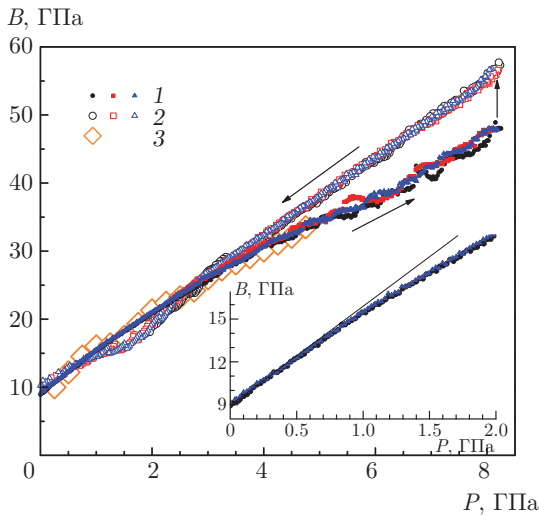


Рис. 2. (В цвете онлайн) Кажущиеся объемные модули сжатия стеклообразного селена, полученные дифференцированием исходных $V(P)$ данных как $B = -V dP/dV$ при увеличении (1) и уменьшении (2) давления. Символы 3 — данные работы [6] при увеличении давления. На вставке в увеличенном масштабе показана область низких давлений, прямая линия подчеркивает нелинейность барической зависимости объемного модуля при сжатии. Цвета и символы, обозначающие результаты различных экспериментов, соответствуют обозначениям на рис. 1

уплотнение образца около 1%. Заметим, что и гистерезис, и остаточное уплотнение являются следствиями релаксации структуры стекла под давлением. Они не могут быть объяснены частичной кристаллизацией образца, так как требуемое для этого количество кристаллической фазы (около 10%) было бы легко заметить при рентгеноструктурном исследовании. На вставке к рис. 1 показана область максимальных давлений. Участки с близко расположенными точками в двух экспериментах соответствуют выдержкам при фиксированной нагрузке пресса, в процессе которых измерялись релаксационные зависимости. Давление при выдержке немного дрейфовало. Способ разделения релаксационных зависимостей на барическую и временную компоненты, а также возможная причина большей величины сжатия для одного из образцов будут описаны ниже.

На рис. 2 представлены эффективные модули сжатия для трех образцов стекол g-Se в зависимости от давления. Они получены дифференцированием исходных данных $V(P)$ как $B = -V dP/dV$ без какой-либо дополнительной обработки. Для сравнения показаны результаты из работы [6]. Измеренный модуль сжатия при нормальном давлении $B = 9.05 \pm 0.15$ ГПа, производная модуля $B'_P = 6.4 \pm 0.2$, что близко к данным ранних ультразвуковых

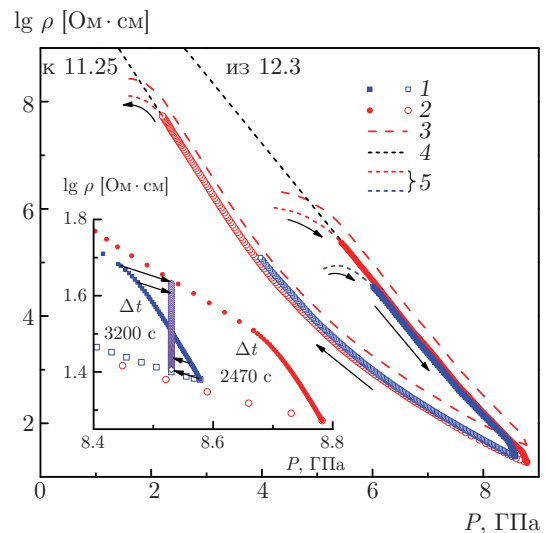


Рис. 3. (В цвете онлайн) Удельное сопротивление стеклообразного селена по результатам двух экспериментов при увеличении (темные символы) и уменьшении (светлые символы) давления: 1 — четырехзондовый метод в гидростатике с припаянными контактами; 2 — двухзондовый метод в силиконовой среде с приклеенными серебряной пастой контактами; 3 — данные 2 без коррекции на эффект разбегания тока от массива точечных контактов; 4 — линейная экстраполяция данных в высокоомной области; 5 — области, где сопротивление заметно шунтируется передающей средой или материалом гаскеты. Штрихами показаны области, где сопротивление образца заметно шунтируется передающей давлением средой и/или материалом гаскеты. На вставке даны «лупа» области максимального давления и пояснение процедуры проектирования для получения зависимостей $\rho(t)$ при $P = \text{const}$ из реальных экспериментальных данных с дрейфующим при выдержке давлением

измерений (см. работу [3]). В отличие от большинства ранее изученных стекол барическая производная модуля сжатия g-Se сильно уменьшается с ростом давления, отрицательная вторая производная модуля сжатия по давлению, определенная в диапазоне 0–3 ГПа, оказалась аномально большой по величине: $B''_P = -0.45 \pm 0.15$ ГПа⁻¹. Несмотря на сильную нелинейность в поведении модуля, стекла g-Se ведут себя упруго (без релаксационных процессов) вплоть до давлений 3.5 ГПа. При более высоких давлениях начинаются слабые релаксационные процессы; при этом при сжатии начинается дополнительное «смягчение» эффективного релаксирующего модуля, и эффективные значения модуля при росте и снижении давления начинают различаться. При сбросе давления упругое поведение наблюдается до 3 ГПа, производная отрелаксированного модуля по давлению $B'_P = 5.8 \pm 0.1$.

На рис. 3 представлены данные по измерению электросопротивления. Результаты измерения по двухзондовой схеме в силиконовой среде (штриховые линии 5) дают качественно правильную зависимость как при увеличении, так и при уменьшении давления, однако из-за специфики клееных контактов различаются приблизительно в 2 раза от результатов количественных измерений по четырехзондовой схеме на паяных контактах в чисто гидростатических условиях. Зависимости были совмещены добавлением множителя, корректирующего геометрический фактор образца. Минимальное сопротивление, достигнутое в наших экспериментах, составляет 20 Ом·см. Логарифм сопротивления при сжатии почти линейно меняется с давлением, что согласуется с гипотезой о почти линейном уменьшении величины щели с ростом давления. Заметим, однако, что такое поведение соответствует непрерывно релаксирующей при сжатии структуре стекла. При уменьшении давления поведение логарифма сопротивления сильно нелинейно, хотя, согласно объемным измерениям (см. рис. 2), релаксация структуры стекла в этой области не наблюдается. Интересно отметить также значительный (около двух порядков величины в районе 5 ГПа) гистерезис значений сопротивления, соответствующий уплотнению стекла всего на 1% (гистерезис объема при 5 ГПа). В связи с отмеченной особенностью большой интерес представляют рентгеновские *in situ*-исследования g-Se под давлением для выяснения мотивов перестройки структуры.

На вставке к рис. 3 в крупном масштабе показана область максимальных давлений для оценки масштаба релаксации сопротивления за указанное время выдержки Δt . Там же дано пояснение процедуры разделения барического и временного вкладов в измеряемую зависимость $R(P, t)$. Процедура заключается в проектировании (показано стрелками) экспериментальных точек на линию $P = \text{const}$. Эта линия соответствует средней величине давления при выдержке, а ее наклон — релаксированному наклону барической зависимости, который определялся в том же эксперименте при снижении давления. Аналогичным образом обрабатывались и релаксационные зависимости объема (см. вставку на рис. 1). С математической точки зрения, эта процедура не вполне корректна, так как состояние образца в конце выдержки не является «полностью релаксированным» и релаксация продолжается и при снижении давления. Однако, с практической точки зрения, релаксационные зависимости, получаемые таким способом, не отличаются от результатов более

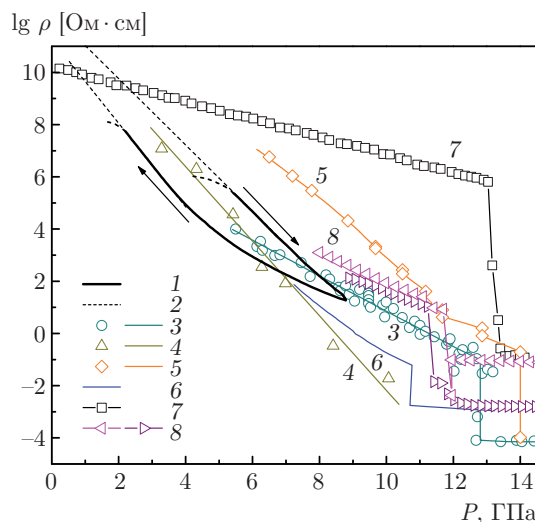


Рис. 4. (В цвете онлайн) Удельные сопротивления стеклообразного селена (кривые 1, 2), полученные в настоящей работе, в сравнении с известными литературными данными: 3 — [13]; 4 — [14]; 5 — [15]; 6 — [16]; 7 — [3]; 8 — [17]. Для большинства данных, удельное сопротивление восстанавливалось из графиков $R(P)$ и оценок удельного сопротивления металлического селена, даваемого авторами этих работ

сложных измерений, когда быстрыми (в начале выдержки) манипуляциями нагрузки пресса давление поддерживается постоянным (± 20 бар) от начала до конца выдержки.

На рис. 4 проведено сравнение результатов настоящей работы с известными литературными данными по электросопротивлению стеклообразного селена [3, 13–17]. Видно, что все предыдущие данные сильно (на порядки величины!) отличаются как друг от друга, так и от наших правильных значений. Значительные различия наблюдаются также и для наклонов барических зависимостей, и для величин давления кристаллизации. Это объясняется, главным образом, тем, что все эти данные получены в аппаратах типа наковальни с присущим им спектром недостатков. Исследований на объемных образцах, даже в твердой среде, ранее не проводилось. Измерений сопротивления при уменьшении давления не проводилось даже в наковальнях. По этой причине о согласии с литературными данными (кроме работы [3]) можно говорить только в том смысле, что рост электропроводности селена при сжатии до 10 ГПа составлял от 7 до 13 порядков величины.

На рис. 5 показаны релаксационные зависимости изменений объема и электросопротивления при давлениях выше 8 ГПа. Начальный нелинейный уча-

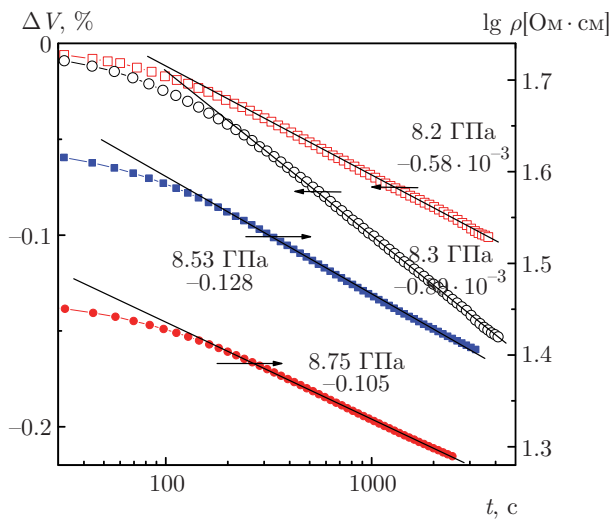


Рис. 5. (В цвете онлайн) Релаксации объема (светлые символы, левая шкала) и электросопротивления (темные символы, правая шкала) в процессе выдержки при максимальном давлении. Экспериментальные данные приведены к $P = \text{const}$ проектированием на средние значения давления с релаксированными наклонами зависимостей, измеряемыми при снижении давления (пояснение см. на вставке к рис. 3). Числа около кривых означают давления проектирования и наклоны линейных областей зависимостей

сток возникает из-за конечной скорости изменения давления перед началом выдержки. Как и для всех стекол, изменения объема и логарифма сопротивления пропорциональны логарифму времени (логарифмическая релаксация) [7, 10–12]. Темп релаксации объема в g-Se сравним со значениями для стеклообразных селенидов германия и теллурида мышьяка при тех же давлениях [7, 12]. В то же время темп релаксации электросопротивления для g-Se существенно выше, чем для g-As₂Te₃ при тех же давлениях, поскольку g-As₂Te₃ при этих условиях уже находится в состоянии металла [12], а g-Se — в состоянии узкощелевого полупроводника. Заметим, что наблюдаемая логарифмическая релаксация логарифма электросопротивления фактически означает логарифмическую релаксацию величины полупроводниковой щели. Обращают на себя внимание различающиеся в полтора раза наклоны релаксационных зависимостей объема, полученные в разных экспериментах. Образец с большим наклоном обладал также и несколько большей величиной сжатия при максимальном давлении (см. вставку к рис. 1). Если чуть более высокая сжимаемость (впрочем, в пределах заявленной точности) одного из образцов могла бы быть объяснена ошибкой измерений, то существенное различие скоростей релаксации мож-

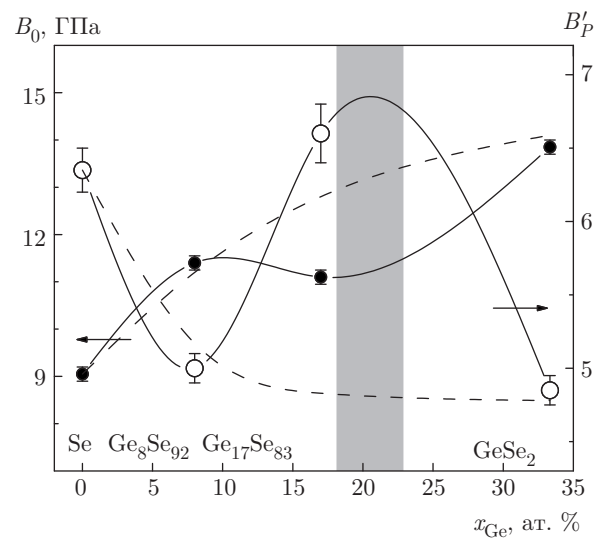


Рис. 6. Объемные модули сжатия (темные символы, левая шкала) и их барические производные (светлые символы, правая шкала) в зависимости от концентрации германия в системе Se–Ge. Серая область соответствует так называемому окну обратимости (см. текст). Штриховые линии представляют воображаемое регулярное поведение зависимостей при отсутствии такой аномальной области концентраций

но объяснить только различием образцов. Как отмечалось в разд. 2, образцы имели различную ориентацию относительно плоскости исходного слитка. В одной из ориентаций та поверхность образца, на которую наклеивался тензодатчик, могла оказаться вблизи внешней поверхности исходного слитка, где скорость охлаждения при закалке была значительно выше, чем в середине слитка. Возможны, впрочем, и другие объяснения, например, наличие поры в образце.

Исследование влияния скорости охлаждения на свойства стеклообразного селена, наверное, представляет определенный интерес, но выходит за рамки настоящей работы. Исследования релаксации при промежуточных значениях давления в настоящей работе не проводились. По результатам предшествующих работ [7, 10–12] надежным индикатором релаксационных процессов в стеклах является смягчение кажущегося объемного модуля сжатия, когда оно сопровождается вариациями модуля, зависящими от скорости изменения давления (см. рис. 2). Для g-Se релаксационные процессы начинаются при давлениях выше 3.5 ГПа, и скорость их плавно возрастает с ростом давления.

Точные измерения объемного модуля сжатия и его производной для g-Se наряду с ранее точно изме-

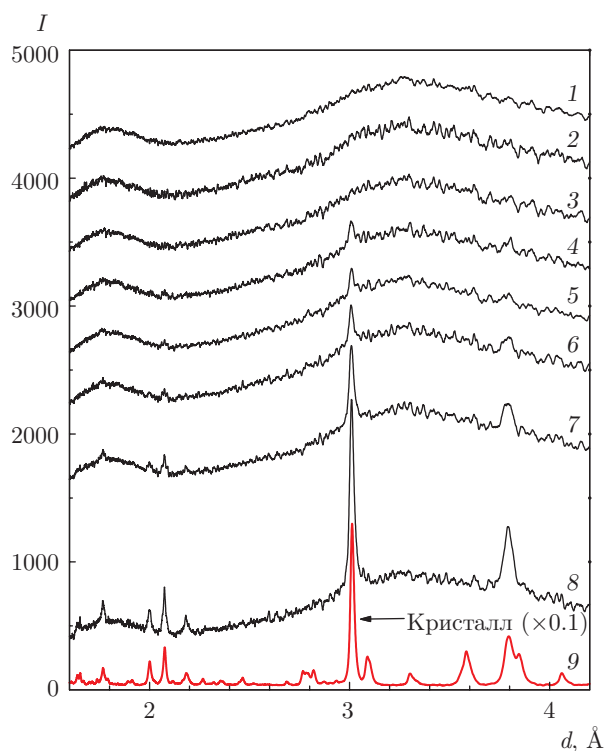


Рис. 7. Дифрактограммы образцов селена, полученные на различных этапах работы. При обработке вычитался фон и масштабировалась амплитуда до совпадения полного интеграла рассеяния. Для удобства восприятия графики сглажены усреднением по 15 точкам и произвольно сдвинуты по вертикали, а амплитуда для кристаллического образца 9 уменьшена в 10 раз. Спектры соответствуют следующим образцам: 1 — исходный, после плавки и закалки; 2 — после имитации пайки; 3 — 8.5 ГПа, 1 ч + 11 сут при нормальных условиях; 4 — 8.3 ГПа, 1 ч + 173 сут при нормальных условиях; 5–8 — 8.2 ГПа, 22 ч после выдержки при нормальных условиях в течение 1 сут (5), 8 сут (6), 28 сут (7), 113 сут (8)

ренными соответствующими значениями для стеклообразных селенидов германия [7] позволяют проанализировать зависимость этих величин от концентрации атомов германия (рис. 6). Видна сильная немонотонность по составу как начального модуля B_0 при $P = 0$, так и его производной при концентрации атомов германия вблизи 20 ат. %. Ранее немонотонность многих свойств для стеклообразных селенидов германия вблизи данного состава уже отмечалась [1]. Возможно, данная аномальная концентрационная зависимость связана с существованием «окна обратимости» [18].

Как уже отмечалось выше, на всех этапах работы проводилась рентгеновская диагностика образцов на наличие примеси кристаллической фазы. Бы-

ло установлено, что в образце после эксперимента под давлением и после длительного хранения при комнатной температуре появилось заметное количество кристаллической фазы, но сразу после эксперимента она достоверно отсутствовала. Это наблюдение послужило толчком для систематизации ряда дифрактограмм, полученных в процессе работы. Результаты представлены на рис. 7. Предварительная обработка спектров (см. подпись к рисунку) позволяет делать количественные оценки доли кристаллической фазы в образцах. На рисунке представлены также дифрактограммы для исходного слитка (1) и образца после имитации пайки (2). Спектр образца после воздействия высокого давления получен через 11 сут после эксперимента под давлением (3); спектр 4 — после 173 сут выдержки после эксперимента под давлением. Очевидно, что при комнатной температуре образование новых зародышей кристаллизации в g-Se не происходит и наблюдаемая скорость кристаллизации определяется количеством зародышей наноразмера, присутствующих в образце. Для исходного слитка, полученного при скорости закалки на два порядка выше критической, концентрация зародышей настолько мала, что следов кристаллизации не заметно в течение как минимум 9 мес. В то же время значительное количество зародышей может образовываться в g-Se в процессе структурной релаксации под давлением. Их количество, по-видимому, должно быть пропорционально скорости структурной релаксации стекла и времени воздействия высокого давления. Для проверки этого предположения был проведен дополнительный эксперимент с длительной (около суток) выдержкой образца при давлении 8.2 ГПа. Серия спектров (5–8) была получена на частях этого образца через различное время после воздействия давления.

На рис. 8 даны результаты количественных оценок доли кристаллической фазы в образцах g-Se в зависимости от времени выдержки при нормальных условиях после воздействия высокого давления. Кинетика кристаллизации соответствует заторможенному одномерному росту фиксированного числа зародышей, нижняя линия 3–4 — скорее предположение, чем экспериментальный результат. Серой областью на рис. 8 показана оценка «порога заметности» при оценке количества кристаллической фазы. Следует отметить, что скорость кристаллизации образца после длительной выдержки под давлением (линия 5–8) в 10 раз выше, чем для образца 3–4, время пребывания которого при максимальном давлении было более чем в 20 раз меньше. Это мо-

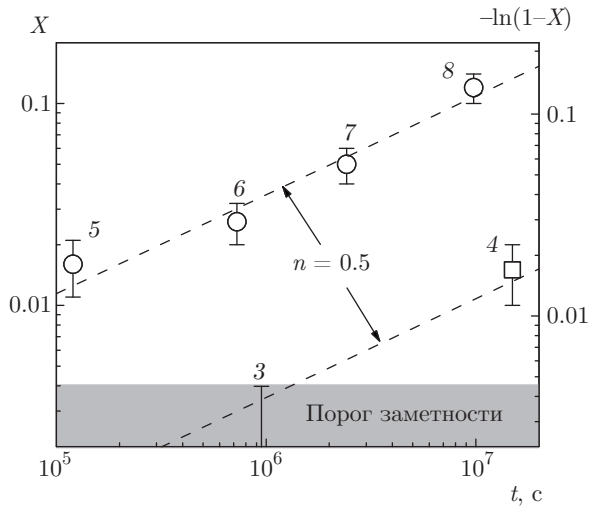


Рис. 8. Доля кристаллической фазы X в образцах селена, оцененная по амплитуде самого сильного кристаллического пика на рис. 7. Правая шкала — координата Аврами. Штриховые линии имеют наклон $n = 0.5$ в координатах Аврами. Цифры около точек означают номер спектра на рис. 7

жет указывать на то, что значительная (около половины) часть зародышей образовалась при более низких давлениях в процессе подъема и более медленного сброса давления. Так, для образца 4 время пребывания при $P > 7$ ГПа было около 2 ч, а при $P > 5$ ГПа — около 3.5 ч. Полученных данных, конечно, недостаточно для детального обсуждения физики процесса. Их стоит рассматривать как первые мотивирующие результаты для проведения более серьезных исследований кинетики кристаллизации g-Se как *in situ* под давлением, так и после воздействия давления.

4. ВЫВОДЫ

В работе получены прецизионные данные по сжимаемости селена и устранена имеющаяся в литературе неопределенность. Обнаруженное аномальное поведение производных модуля сжатия на упругом участке, очевидно, связано со спецификой структуры g-Se (длинные искривленные квазиодномерные цепи). В результате эффективный потенциал межчастичного взаимодействия имеет две характерные длины и энергии, связанные соответственно с межатомным ковалентным взаимодействием внутри цепочки и более слабым (почти ван-дер-ваальсовым) взаимодействием между атомами из разных цепочек. Очевидно, что

при сжатии должно наблюдаться быстрое изменение эффективных параметров межчастичного взаимодействия. Полученные новые результаты по барической зависимости объема при уменьшении давления, данные по релаксации объема под давлением и прецизионные измерения модуля сжатия позволяют судить о масштабах и скоростях структурной перестройки в стеклообразном селене под давлением. Новые точные данные по барической зависимости удельного сопротивления селена устраняют неопределенность, имевшуюся до настоящего времени в литературе, а обнаруженный значительный (два порядка величины) гистерезис сопротивления при малом (около 1%) гистерезисе объема может оказаться полезным для последующих исследований мотивов перестройки структуры стекла под давлением.

Полученные в работе результаты не позволяют однозначно судить о микроскопических механизмах перестройки структуры стекла под давлением. Тем не менее с учетом данных по кинетике кристаллизации можно предполагать, что при сближении атомов селена под давлением возникают различные трехмерные конфигурации атомов, связанных ковалентными связями. Устойчивые конфигурации с расположением атомов, близким к стабильной или метастабильной кристаллической структуре, при снятии давления сохраняются, и часть из них становится нанозародышами для последующей медленной кристаллизации. Неустойчивые конфигурации при давлениях ниже 3 ГПа разрушаются, возвращаясь к исходной квазиодномерной цепочечной структуре.

Авторы выражают свою признательность Н. Ф. Боровикову и И. П. Зиброву за помощь в проведении химического и фазового анализа образцов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-22-00093).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Feltz, *Amorphe und Glasartige Anorganische Festkörper*, Akademie-Verlag, Berlin (1983).
2. P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* **60**, 351 (1941).
3. G. Parthasarathy and E. S. R. Gopal, *Bull. Mat. Sci.* **7**, 271 (1985).
4. H. Liu, L. Wang, X. Xiao et al., *PNAS* **105**, 13229 (2008).
5. K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **42**, 11245 (1990).

6. A. K. Singh and G. C. Kennedy, *J. Appl. Phys.* **46**, 3861 (1975).
7. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, *ЖЭТФ* **150**, 356 (2016).
8. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, *High Press. Res.* **24**, 371 (2004).
9. О. В. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, *High Press. Res.* **10**, 523 (1992).
10. О. В. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 999 (1998).
11. В. В. Бражкин, О. Б. Циок, Ё. Катаяма, Письма в *ЖЭТФ* **89**, 285 (2009).
12. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, *ЖЭТФ* **152**, 530 (2017).
13. A. S. Balchan and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **34**, 1948 (1961).
14. W. Fuhs, P. Schlotter, and J. Stuke, *Phys. Stat. Sol. (b)* **57**, 587 (1973).
15. M. C. Gupta and A. L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **49**, 5880 (1978).
16. S. Minomura, in: *Amorphous Semiconductors: Technologies and Devices*, ed. by Y. Hamakawa, North Holland, Amsterdam (1985), p. 245.
17. Y. Ohmasa, I. Yamamoto, M. Yao, and H. Endo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4766 (1995).
18. F. Wang, S. Mamedov, P. Boolchand et al., *Phys. Rev. B* **71**, 174201 (2005).