

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ – СТЕКЛО ДЛЯ As_2S_3 ПРИ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДО 5 ГПА

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

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

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

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

Поступила в редакцию 5 июня 2025 г.,
после переработки 27 июня 2025 г.
Принята к публикации 27 июня 2025 г.

Исследована барическая зависимость температуры стеклования архетипического стеклообразующего соединения As_2S_3 при высоких чисто гидростатических давлениях до 5 ГПа с помощью нового модуляционного метода. Данный метод чувствителен к аномалии температуропроводности образца, наблюдающейся при переходе стекло–жидкость, и не чувствителен к паразитным «кинетическим» тепловым эффектам, связанным, в частности, с замороженной энтропией. В настоящей работе обсуждаются подробности нового модуляционного метода измерения температуропроводности и температуры стеклования. Данные, полученные при нагреве и охлаждении как при увеличении, так и при уменьшении давления, с высокой точностью совпадают. Наблюдается существенно нелинейная зависимость $T_g(P)$: быстрый рост при малых давлениях плавно переходит к почти линейной зависимости при давлениях выше 3 ГПа. При этом начальный участок линии стеклования хорошо согласуется с оценками из соотношения Пригожина–Дэфея. Обсуждение методики и результатов предваряется небольшим обзором экспериментальных работ по исследованию стеклования и вязкости при высоких давлениях. В заключении обсуждаются перспективы применения нового метода для изучения стеклования, а также фазовых превращений второго рода при высоких давлениях для различных классов соединений.

DOI: 10.31857/S0044451025090123

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение природы перехода жидкость–стекло является одной из наиболее «горячих» областей физики конденсированного состояния на протяжении уже более 100 лет. При понижении температуры в большинстве случаев вязкость жидкости нарастает и, если удастся избежать кристаллизации, жидкость переходит в твердое стекольное неравновесное метастабильное состояние. При этом наблюдается аномальное поведение ряда термодинамических и кинетических характеристик, в частности тепло-

емкость и коэффициент теплового расширения испытывают скачок. Это формально роднит процесс стеклования с фазовым переходом второго рода, однако температура стеклования T_g , соответствующая скачку, зависит (хотя и логарифмически слабо) от скорости охлаждения (или нагрева в случае обратного перехода стекло–жидкость). Аномалии при стекловании, как правило, соответствуют значениям вязкости 10^{10} – 10^{13} Па·с, соответствующие времена релаксации в жидкости составляют 1 – 10^3 с [1]. Несмотря на огромные усилия (множество научных работ), физика стеклования остается во многом непонятой. Заметим, что большинство работ по изучению перехода жидкость–стекло были выполнены при нормальном давлении. Исследования стеклования при высоких давлениях крайне немногочислен-

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

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

ны. Это связано, прежде всего, с экспериментальными сложностями. Как было сказано выше, формально стеклование (и обратный процесс — размягчение стекла) имеет сходство с фазовыми переходами второго рода, т. е. температурные зависимости объема и энтальпии претерпевают небольшие изломы, в отличие от фазовых переходов первого рода, где удельный объем и энтальпия испытывают скачки. Фазовые переходы первого рода регистрируются при высоких давлениях различными методами. Для регистрации термодинамических аномалий при переходах второго рода при высоких давлениях и при повышенных температурах надежных методов нет. Переходы второго рода ферромагнетик–парамагнетик и сегнетоэлектрик–параэлектрик могут быть изучены, в том числе под давлением, по аномалиям магнитной и диэлектрической восприимчивости или структурных характеристик. При стекловании же наблюдаются лишь слабые термодинамические аномалии. Вместе с тем, исследования стеклования под давлением могут дать принципиально новую информацию о самой физике процесса. Более того, эксперименты при высоких давлениях дают возможность глубже исследовать эффекты неравновесности и неэргодичности стекол [2]. Свойства стекла как неэргодичной системы зависят от его предыстории. При нормальном давлении свойства могут немного варьироваться в зависимости от скорости охлаждения расплава и от времени отжига стекла вблизи температуры стеклования. Использование высоких давлений позволяет изменять свойства стекол в существенно более широких пределах. Характеристики стекол определяются не только температурой и давлением, но и путем его получения на фазовой P, T -диаграмме. В частности, можно получить стекла с плотностью на 5–20% и упругими модулями на 20–50% выше, чем у стекол, полученных при нормальном давлении [3–6]. Вязкость большинства жидкостей возрастает при сжатии, и, если удастся избежать кристаллизации, жидкость стеклует так же, как и при охлаждении при некотором давлении P_g . В большинстве случаев вязкость расплавов под давлением исследовалась при одной температуре (чаще всего комнатной). Так были получены оценки давления стеклования многих молекулярных веществ [7–9]. Если есть информация о температуре стеклования при нормальном давлении для этих веществ, то на линии стеклования известны две точки. Вязкость при промежуточных давлениях измерялась всего для нескольких жидкостей, используемых в качестве передающей давление среды, в частности для петро-

лейного эфира и смеси пентан–изопентан 1:1 [10], глицерина [11], смеси глицерин–вода 3:2 [12], смеси метанол–этанол 4:1 [13]. Условное стеклование нескольких ионных органических жидкостей при комнатной температуре изучалось при давлениях до 3 ГПа в камере высокого давления с алмазными наковальнями по уширению линии люминесценции рубина, вызванному затвердеванием жидкостей и потерей гидростатичности [14].

Прямые измерения теплоемкости и коэффициента теплового расширения возможны лишь при умеренных давлениях до 0.1–0.3 ГПа. Были изучены линии стеклования ряда органических жидкостей, в том числе многих полимеров [15–17]. Интерес к исследованию стеклования полимеров под давлением связан с прикладными аспектами: многие полимеры синтезируются при повышенных давлениях. Температура стеклования большинства полимеров быстро нарастает с давлением (несколько десятков градусов на 0.1 ГПа).

При более высоких давлениях для исследования линии стеклования используются различные косвенные методы. Одной из наиболее распространенных методик является диэлектрическая спектроскопия — измерение частотной зависимости мнимой и действительной частей проводимости. Эта методика позволяет оценить времена релаксации и может применяться к жидкостям, молекулы которых имеют дипольный момент. Температурные и барические зависимости времени релаксации при экстраполяции позволяют оценить температуры стеклования. Большое число органических жидкостей, молекулы которых имеют дипольный момент, было изучено методом диэлектрической спектроскопии в камерах высокого давления цилиндр–поршень при давлениях до 1.5 ГПа [18–22]. Метод диэлектрической спектроскопии применялся также для высокотемпературных исследований ряда расплавов сложных оксидов при давлениях до 8 ГПа [23]. При этом использовались как камера высокого давления цилиндр–поршень (до 1 ГПа), так и камеры типа «белт» и многопуансонный аппарат (до 6–8 ГПа). Однако сами авторы данной работы отмечали, что надежные данные были получены лишь до 1 ГПа. Часть оксидных расплавов демонстрирует «нормальное» поведение — рост вязкости и температуры стеклования с давлением, тогда как для некоторых наблюдается аномальное поведение — падение вязкости и температуры стеклования при сжатии. Наконец, метод диэлектрической спектроскопии был успешно использован для исследования ряда молекулярных жидкостей при давлениях вплоть до 8 ГПа с ис-

пользованием камеры высокого давления типа «Торойд» [24, 25]. В частности, были изучены зависимости $T_g(P)$ для глицерина до 5 ГПа [26, 27], пропиленкарбоната и пропиленгликоля до 3 ГПа [28, 29].

Для ряда молекулярных жидкостей (глицерин, дипропиленгликоль, пропанол, пиридин, пропиленкарбонат) стеклование и зависимость $T_g(P)$ вплоть до 1 ГПа изучались ультразвуковым методом [4–6, 28, 30–34]. При этом фиксировались аномалии на температурных зависимостях скорости и поглощения ультразвуковых волн. Для всех жидкостей наблюдался рост температуры стеклования с давлением на 50–100 К/ГПа. Имелись единичные попытки изучения стеклования под давлением до 2 ГПа для металлических стекол [35]. Температура стеклования оценивалась по аномалии в температурной зависимости структурного фактора стекол, косвенно связанного с плотностью. Наблюдался слабый рост температуры стеклования с давлением 4 К/ГПа.

Температура стеклования для халькогенидных систем исследовалась всего в нескольких работах при давлениях ниже 1 ГПа. Зависимость $T_g(P)$ исследовалась ультразвуковым методом до давлений 0.6–0.8 ГПа для трех халькогенидных соединений: As_2S_3 , $Te_{15}Ge_2As_3$, $Cd_6Ge_3As_{11}$ [36]. Для первых двух веществ наблюдался рост температуры стеклования с давлением, в то время как для $Cd_6Ge_3As_{11}$ до давлений 0.15 ГПа наблюдался слабый рост, а затем падение температуры стеклования. Заметим, что для всех соединений ошибка в определении температуры стеклования составляла 10–20 К, что было сравнимо с величиной барического эффекта. Для двух халькогенидных стекол, $Ge_{20}Te_{80}$ и As_2Te_3 , температура стеклования при давлениях до 0.9 ГПа оценивалась из данных по аномалии температурной зависимости электросопротивления [37, 38]. Для обоих веществ наблюдалось заметное падение температуры стеклования с давлением (8 К/0.1 ГПа и 3 К/0.1 ГПа соответственно). Заметим, что падение температуры стеклования с давлением означает отрицательную величину скачка коэффициента теплового расширения. Авторы работы [39] на основании этого делают вывод о том, что активационная теория свободного объема для стеклования к этим системам неприменима. В обзорной работе [40] суммированы все литературные данные об аномальных системах, в которых наблюдается падение температуры стеклования с давлением. Примеры аномального поведения температуры стеклования с давлением немногочисленны. В то же время падение вязкости с давлением наблюдалось для многих жидкостей. Наиболее известным примером является вода [41].

Одним из авторов настоящей работы (с соавторами) [42–45] были проведены систематические исследования вязкости вблизи кривой плавления для многих халькогенидных и оксидных расплавов (Se , AsS , As_2S_3 , V_2O_5 и др.) при давлениях до 10 ГПа, и обнаружено падение вязкости на несколько порядков величины. Установлено, что аномальное поведение вязкости связано с размытыми структурными превращениями в расплавах и соответствующих стеклах [42–46]. Кроме того, следует отметить, что практически все исследования проводились в квазигидростатических условиях, т. е. стекла под давлением подвергались сильному сдвиговому напряжению.

Целью наших исследований было изучение процессов стеклования–размягчения при высоких давлениях до 5 ГПа для архетипической стеклообразующей системы As_2S_3 . Стекла на основе As_2S_3 являются наиболее детально исследованными среди халькогенидных материалов, они активно используются благодаря их высокой прозрачности в среднем ИК-диапазоне, аномальным фотоупругим свойствам, фотоструктурным превращениям и т. д. [1, 47, 48]. Заметим, что именно стекло As_2S_3 послужило прототипом для знаменитой модели сетки стекла Захариасена [49]. Расплав As_2S_3 под давлением изучался в двух работах [44, 50]. Установлено, что при сжатии до 8 ГПа наблюдается рекордное падение вязкости расплава вдоль кривой плавления на четыре порядка величины. При давлениях свыше 6 ГПа наблюдаются заметный рост координационного числа и переход расплава в полуметаллическое состояние. Сделано предположение о нанорасслоении расплава при этих давлениях с образованием областей на масштабах двух-трех координационных сфер с «неправильной» стехиометрией AsS и AsS_2 . Это же расслоение, но уже на макромасштабах наблюдается при $P > 6$ ГПа при кристаллизации расплава в смесь двух модификаций [51]. Недавно нами были проведены прецизионные исследования сжимаемости и процессов релаксации (как при сжатии до 8 ГПа, так и после сброса давления при нормальных условиях) на «архетипическом» халькогенидном стекле As_2S_3 [52, 53]. Упругое поведение стекол As_2S_3 при сжатии наблюдалось лишь при давлениях до 1.5 ГПа, после чего начинались размытое превращение и неупругая релаксация плотности (логарифмическая по времени). При дальнейшем увеличении давления скорость релаксации проходила через максимум в районе 4 ГПа, оставаясь заметной вплоть до максимальных давлений. После сброса давления стекла As_2S_3 имели остаточное уплотнение около

3% и существенно отличающиеся от исходных оптические свойства [52].

Попытки изучить стеклование As_2S_3 при высоких давлениях были предприняты ранее в двух работах. В уже упомянутой работе [36] — ультразвуковым методом до давлений 0.6 ГПа и в работе [54] — методом дифференциально-термического анализа (ДТА) до давлений 0.8 ГПа.

В настоящей работе исследовалась барическая зависимость температуры стеклования As_2S_3 при высоких гидростатических давлениях до 5 ГПа с помощью нового модуляционного метода, чувствительного к аномалии температуропроводности образца, наблюдающейся при переходе стекло–жидкость.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Исходное стекло было синтезировано из элементарных веществ As (99.9999%) и S (99.999%) (Aldrich Chemical Ltd.). Навески помещались в очищенную кварцевую трубку с внутренним диаметром около 12 мм, которая потом откачивалась и запаивалась. Расплав выдерживался и перемешивался в течение 6 часов при температуре 600 °С, после чего закаливался в воду. После синтеза стекло отжигалось в течение суток при температуре 160 °С для снятия внутренних напряжений. Аттестация образцов проводилась так же, как в работе [53]. Исходная буля стекла разрезалась на заготовки, которые потом шлифовались и полировались до окончательного размера $4.00 \times 3.30 \times 1.65$ мм³. Посередине больших граней образцов пропиливались канавки под термопары глубиной 0.06 мм.

Эксперименты при высоком давлении проводились в аппарате типа «Тороид» [24, 25] с диаметром центральной лунки 25 мм. Использовалась двузонная конструкция гидростатической ампулы (см. рис. 3 в работе [25]). «Холодная» и «горячая» зоны ампулы разделялись тонкой перегородкой, передающей давление. В холодной зоне размещался плоский манганиновый датчик давления, прижатый к нижней крышке ампулы. В горячей зоне размещалась экспериментальная сборка, детали которой показаны на рис. 1. Такая конструкция ампулы позволяет точно измерять величину гидростатического давления, в том числе и при высоких температурах в горячей зоне. Для заполнения холодной зоны ампулы использовалась смесь глицерин–вода 3:2 по объему, гидростатичная при комнатной температуре до 5 ГПа [12]. Горячая зона ампулы заполня-

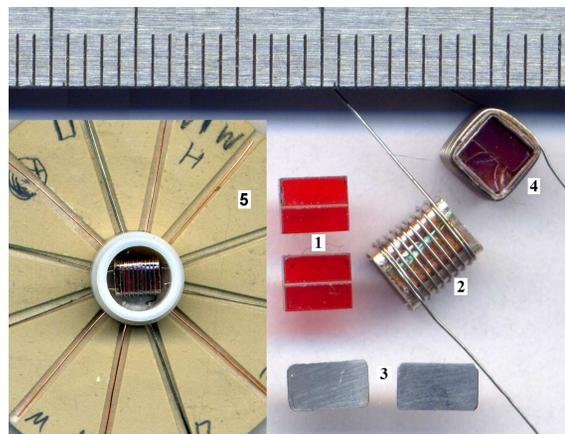


Рис. 1. Детали экспериментальной сборки для измерений под давлением: 1 — половинки составного образца с пропилами под термопары, 2 — нагреватель, 3 — пластинчатая пружина (в сборке используется одна), 4 — нагреватель с образцами в сборе (вместо термопар временно вставлены кусочки провода диаметром 0.05 мм), 5 — готовая сборка перед экспериментом до заливки жидкостей и без верхней теплоизоляции

лась термостойкой диэлектрической полисилоксановой жидкостью ПЭС-5. Предел гидростатичности этой жидкости по давлению при комнатной температуре составляет всего около 1.5 ГПа, однако он быстро увеличивается при повышении температуры. На этапе предварительных экспериментов была измерена барическая зависимость точки стеклования T_g для ПЭС-5. В измерениях на стекле As_2S_3 под давлением все изменения давления производились при температурах на 40–60 °С выше, чем T_g жидкости, обеспечивая гидростатические условия в ампуле на всех этапах эксперимента.

Абсолютная точность измерения давления манганиновым датчиком составляла около 1% и определялась принятой точностью шкалы реперов (Vi: 2.54 и 7.7 ГПа). Воспроизводимость шкалы давлений (возможность сравнивать данные разных экспериментов при одном и том же давлении) была на уровне 0.01 ГПа. Для измерения температуры использовались хромель–алюмелевые термопары из проволоки 0.05 мм, которые подключались к более толстым (0.2 мм) выходным проводам с такой же величиной термоэдс на стенке ампулы (см. сборку 5 на рис. 1). Все соединения в горячей зоне ампулы, включая и сварку (встык) самих термопар, делались контактной электросваркой. Проволоки термопар калибровались при атмосферном давлении по точкам плавления чистых металлов (In, Sn, Cd, Pb, Al), барические поправки на термоэдс не вводились.

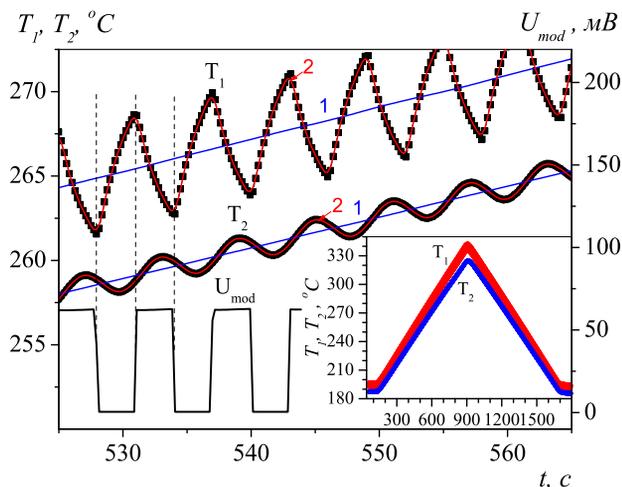


Рис. 2. «Сырые» экспериментальные данные и пояснения к технике их обработки. T_1, T_2 — экспериментальные точки для внешней и центральной термодпар соответственно (для удобства представления все элементы, относящиеся к T_1 , сдвинуты вниз на 5°C). Линии 1 и 2 — результаты обработки исходных данных «длинным» и «коротким» ФФТ-фильтрами соответственно. U_{mod} (правая шкала) — напряжение на модуляторе мощности. Штриховые линии даны для удобства оценки фаз колебательной части температур. На вставке представлен полный цикл нагрева–охлаждения

Для измерения барической зависимости точки стеклования T_g стекла As_2S_3 использовался новый оригинальный модуляционный метод. Физически, принцип его работы основан на том, что при переходе из стекла в жидкость теплоемкость C_p испытывает скачок (размытый по температуре), обусловленный скачками объемного модуля и теплового расширения [55]. В результате и температуропроводность, измеряемая в эксперименте, также будет испытывать скачок при таком переходе. Технически к мощности, выделяемой нагревателем, добавлялась небольшая по амплитуде низкочастотная переменная составляющая, и регистрировались колебания температуры на периферии и в центре образца. Для модуляции мощности нагревателя последовательно с ним включалось регулируемое сопротивление, которое периодически закорачивалось мощным полевым транзистором с управлением от генератора меандра. В качестве регистратора использовалась система из четырех вольтметров Keithley2000 с синхронным запуском измерений под управлением программы на LabView, работающая в режиме «медленного осциллографа». Для лучшего понимания работы методики на рис. 2 показаны «сырые» экспериментальные данные и начальная стадия их обработки.

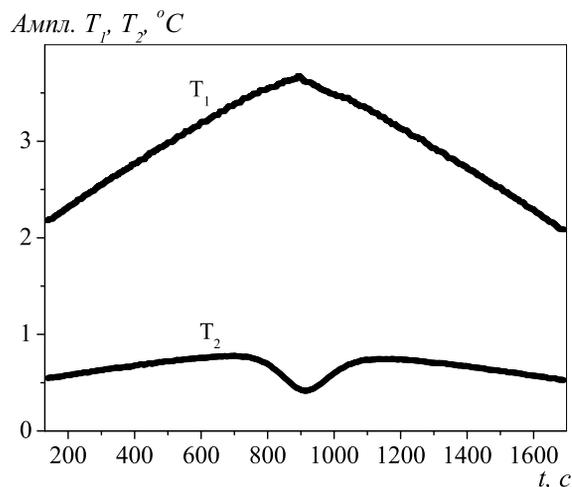


Рис. 3. Амплитуды колебательной части T_1 и T_2

После переключения модулятора мощности температура на периферии образца T_1 реагирует с задержкой порядка 0.1 с и начинает релаксировать к новому состоянию равновесия, однако задолго до его достижения модулятор снова переключается. Таким образом, «внешняя» температура T_1 состоит из набора отрезков затухающих экспонент. Колебания температуры доходят до центра образца (T_2) со значительными размытием, затуханием и задержкой. В качестве промежуточного результата в настоящей работе использовалась величина затухания (отношение амплитуд колебательных частей температур T_2 к T_1). Время запаздывания колебаний также демонстрирует аномалию при переходе из стекла в жидкость, однако оно сложнее в вычислениях, и не несет какой-то дополнительной информации. На начальной стадии обработки исходные данные для температур T_1 и T_2 разделялись на дрейфовую и колебательную компоненты. Для этого использовались два фурье-фильтра: первый по числу точек за одно колебание выделял дрейфовые компоненты температур (линии 1 на рис. 2), второй — по четырем и семи точкам для периодов модуляции 6 с и 10 с соответственно лишь несколько сглаживал шумы измерительных приборов (линии 2). Разность линий 2 и 1 давала чисто колебательные части температур T_1 и T_2 . Далее вычислялись амплитуды колебания температур (см. рис. 3) и их отношение. На рис. 3 видно, что в области перехода из стекла в жидкость и назад амплитуда колебаний T_1 испытывает лишь малозаметную аномалию, что связано с тем, что подавляющая часть мощности нагревателя уходит наружу, на нагрев передающей давление жидкости и ампулы. В полной мере анома-

лия, связанная с падением температуропроводности при переходе стекло–жидкость, проявляется только при температуре T_2 (в центре образца). В принципе, это дает возможность упрощения экспериментальной ячейки с использованием только одной термопары с нормировкой амплитуды колебаний температуры на квадрат амплитуды напряжения на модуляторе мощности (пропорциональный колебаниям мощности нагрева). Именно такая упрощенная сборка была использована для измерения точки стеклования ПЭС-5 под давлением.

Измерения велись при непрерывной линейной развертке температуры со скоростью $0.2^\circ\text{C}/\text{с}$ (см. вставку на рис. 2) с управлением от аналогового регулятора с обратной связью по температуре T_1 , который был «зарегулирован» до уровня слабой чувствительности к колебаниям. Оптимальные режимы измерений подбирались экспериментально на этапе предварительных измерений в такой же ячейке с заливкой жидкостью, но при атмосферном давлении. Они были немного скорректированы в начале измерений под давлением в сторону увеличения частоты и глубины модуляции мощности и увеличения частоты измерений, что было связано с быстрым ростом теплопроводностей как измеряемого стекла, так и передающей давление жидкости. В работе приводятся только результаты, полученные при периоде модуляции мощности 10 с и 6 с, глубине модуляции 4–10% и частоте измерений около пяти точек в секунду. Опушенные для простоты результаты при других режимах измерения хорошо с ними согласуются.

К достоинствам описанного метода следует отнести полную нечувствительность к паразитным тепловым эффектам, таким как пик от замороженной энтропии, начало которого иногда формально связывают с точкой стеклования. Новый метод позволяет подавить разного рода температурные эффекты в передающей давление жидкости, что особенно актуально при измерениях под давлением. Он также позволяет использовать малые скорости нагрева и охлаждения вплоть до измерений при постоянной средней температуре без значительных забросов температуры за пределы области измерений, характерных для высокоскоростного метода ДТА, часто используемого в измерениях под давлением. Качество получаемых настоящим методом результатов соответствует, а возможно и превосходит качество результатов метода ДТА на отожженном стекле, достижимое при почти полном отсутствии теплоотвода из образца в окружающую среду. К недостаткам метода следует отнести только значительный

объем избыточной информации (до 10 тыс. точек на один ход по температуре) и связанные с этим некоторые сложности при обработке сырых экспериментальных данных. Однако при нынешнем уровне развития компьютерной техники этот недостаток не выглядит особо существенным.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе проведения измерений под давлением было сделано около 60 циклов нагрева–охлаждения как при увеличении, так и при снижении давления. Основная часть полученных результатов представлена на рис. 4. В циклах нагрева–охлаждения давление в ячейке заметно изменялось: возрастало при нагреве с наклоном от 0.045 ГПа на 100°C при малых давлениях до 0.08 ГПа на 100°C при максимальном и практически обратимо ($\Delta P < 50$ бар) уменьшалось при охлаждении. В качестве результата выбиралось значение давления при температуре T_g . На рис. 4 *г* показан способ определения T_g как точки пересечения экстраполяций области стекла и области перехода в жидкость. В области малых давлений (до 1.8 ГПа) в каждой точке по давлению делалось по несколько температурных ходов при разных значениях глубины модуляции мощности нагревателя с целью выяснения воспроизводимости результатов. Оказалось, что слишком большая глубина модуляции приводит к небольшому дополнительному размытию излома при T_g , но почти не сказывается на самой величине T_g . Такие режимы далее не использовались. Область измерений по температуре ограничивалась сверху, с тем чтобы не заходить в область низкой вязкости, что могло бы привести к значительной пластической деформации образца под действием сжимающей пружинки \mathcal{Z} на рис. 1, а также к частичной кристаллизации образца. При первых нагревах (0.38 ГПа) максимальная температура делалась немного выше, чтобы «схлопнуть» небольшие газовые пузырьки в образце. Тем не менее образец после эксперимента выглядел заметно деформированным (пружинкой). Кроме того, образец был «мутным» на просвет. Рентгеновские исследования показали наличие примеси порядка 10% кристаллических фаз–орпимента и второй модификации, структуру которой точно расшифровать не удалось. По-видимому, частичная кристаллизация произошла в области максимальных давлений и температур, что, тем не менее, не помешало проведению измерений при снижении давления. В целом на рис. 4 видно, что под давлением и T_g ,

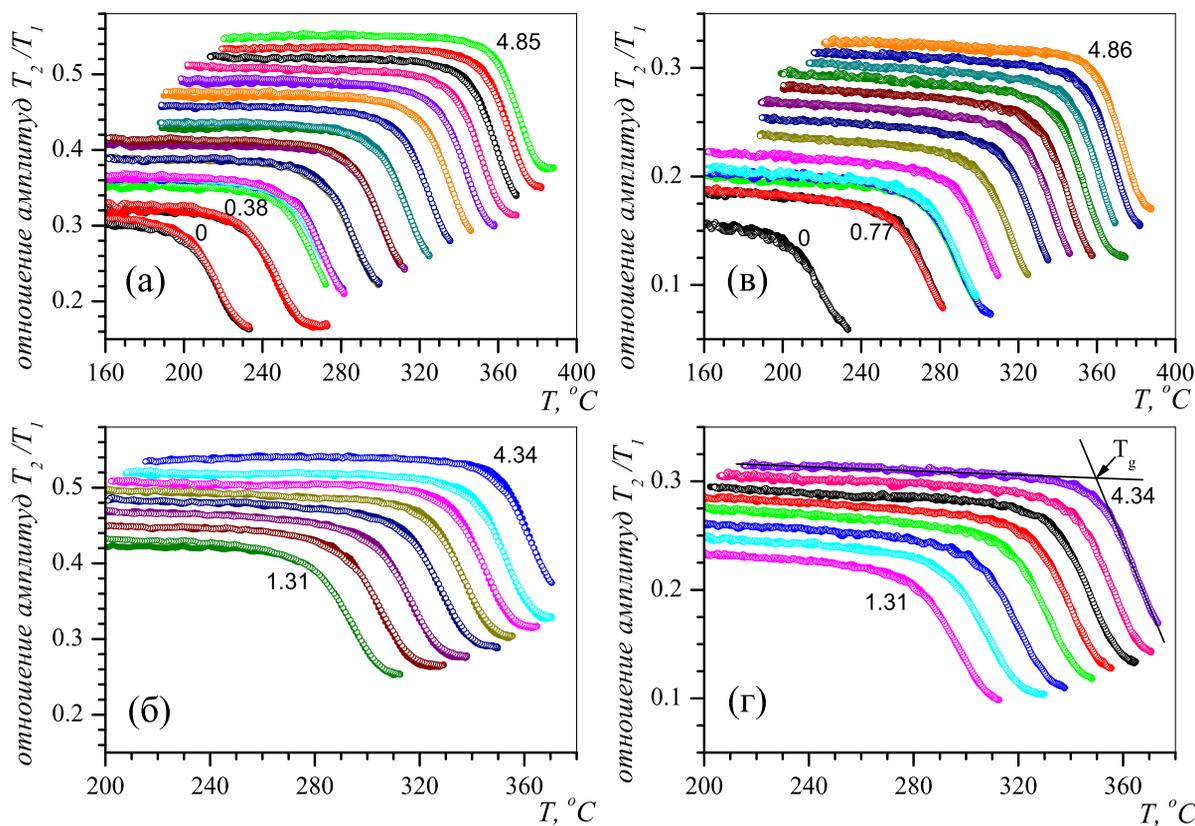


Рис. 4. Отношение амплитуд колебательных частей температур T_2 к T_1 при периодах модуляции мощности 10 с (а, б) и 6 с (в, г) при увеличении (а, в) и уменьшении (б, г) гидростатического давления. Прямыми линиями (г) показан способ определения T_g , цифры соответствуют величинам давлений при $T = T_g$

и температуропроводность монотонно возрастают. Кроме того, заметно увеличивается наклон графиков в области перехода стекло–жидкость, при том что прирост давления при нагреве тоже увеличивается, что должно было бы демонстрировать противоположную тенденцию. На графиках, полученных при снижении давления, явно заметен интересный эффект: при первом нагреве при новой величине давления (рис. 4 б) наклон графика в области перехода заметно выше, чем при охлаждении, и формально определенные T_g тоже немного различаются. Уже при втором нагреве при той же величине давления (рис. 4 г) различие графиков нагрева и охлаждения практически исчезает. Эффект, очевидно, связан с неравновесностью состояния стекла, «запоминающего» уплотненное состояние, полученное при нагреве (отжиге) при более высоком давлении. Интересно, что на графиках, полученных при росте давления (рис. 4 а, в) этот эффект проявляется намного слабее. Результаты определения T_g по графикам рис. 4 показаны на рис. 5. Температура стеклования As_2S_3 монотонно, но нелинейно растет

под давлением. Начальный участок до 3 ГПа (серая линия) неплохо подгоняется затухающей экспонентой, выше 3 ГПа рост T_g становится практически линейным. Начальный наклон $T_g(P)$ составляет $78 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{ГПа}$. Невысокие точность и качество литературных данных [36, 54], приводимых на вставке к рис. 5, не позволяют судить о количественном согласии по величине наклона dT_g/dP . Кроме того, данные по температуре стеклования в этих работах, очевидно, сильно занижены. Обычно приводимые значения T_g при нулевом давлении «группируются» в районе $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [56–58], что с высокой точностью согласуется с результатами настоящей работы. Наклон dT_g/dP при давлениях выше 3 ГПа составляет $17.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{ГПа}$. Значения T_g , полученные при увеличении и уменьшении давления, хорошо согласуются, что свидетельствует о том, что в циклах медленного нагрева и охлаждения образец успевал хорошо отжигаться. При этом видно, что результаты, полученные при периоде модуляции мощности 6 с, лежат несколько выше, чем при периоде, равном 10 с. Связано это с некоторой некорректностью

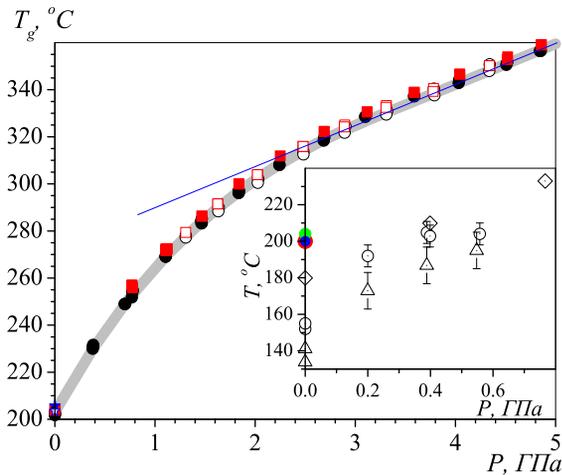


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования от гидростатического давления при периодах модуляции мощности 10 с (черные точки) и 6 с (красные квадраты). Сплошные символы — при увеличении давления, открытые символы — при снижении давления. Широкая линия — подгонка всех результатов при периоде модуляции 10 с. Синяя прямая линия подчеркивает линейность графика при давлении выше 3 ГПа. Синие звездочки при $P = 0$ — ДТА (30 °C/мин.) в такой же сборке, но без заливки жидкостью. На вставке показаны литературные данные под давлением [36, 54] — открытые символы, и при нулевом давлении [56–58] — цветные точки

определения T_g способом, показанным на рис. 4 г. При этом отметим, что при еще более медленной модуляции (15 с, 20 с, в настоящей работе опущены) различия T_g составляют доли градуса. Таким образом, результаты при периоде 10 с также, возможно, несколько (на 1–2 градуса) завышены относительно «истинной» точки стеклования, что, впрочем, меньше характерного разброса литературных данных при нормальном давлении.

Как говорилось выше, при стекловании наблюдается скачок вторых производных термодинамических потенциалов (теплоемкости, сжимаемости, коэффициента расширения и пр.), что формально роднит стеклование (размягчение) с фазовыми переходами второго рода. Для таких переходов из соотношений Эренфеста легко получить зависимость температуры перехода от давления: $dT_g/dP = \Delta\beta/\Delta\alpha = TV\Delta\alpha/\Delta C_p$ где $\Delta\beta$ — скачок сжимаемости, $\Delta\alpha$ — скачок объемного коэффициента теплового расширения, ΔC_p — скачок теплоемкости. Однако, как было установлено, для всех типов стекол выполняется лишь одно из равенств, $dT_g/dP = TV\Delta\alpha/\Delta C_p$, в то время как $dT_g/dP < \Delta\beta/\Delta\alpha$ [1, 16, 39]. Соответственно па-

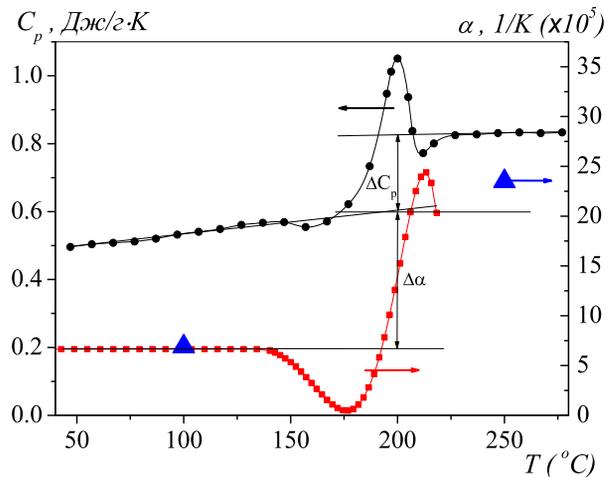


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости (левая ось ординат) и объемного коэффициента теплового расширения (правая ось ординат) для стекла As_2S_3 при нормальном давлении. Обозначены скачки свойств при переходе стекло–жидкость, стрелки указывают на оси ординат. Черные точки — данные [60], синие треугольники — данные [61], красные квадраты — данные, полученные А. С. Тверьяновичем, ранее не публиковались

раметр Пригожина–Дэфея $\Pi = \Delta\beta\Delta C_p/TV(\Delta\alpha)^2$, равный единице для переходов второго рода, существенно больше единицы для перехода жидкость–стекло. Параметр Π для разных стекол лежит в широких пределах от 1.1 для ортотерфенила до 22 для SiO_2 [59]. Отличие параметра Π от единицы связано с неэргодичностью стекол и зависимостью их характеристик от пути получения на фазовой диаграмме. Среди халькогенидных стекол параметр Π известен только для селена ($\Pi \approx 2$). Для перехода жидкость–стекло в As_2S_3 скачок сжимаемости $\Delta\beta$ не измерялся и параметр Π не определялся. Тем не менее скачки теплоемкости и коэффициента теплового расширения известны [60, 61], и из них можно оценить начальный наклон dT_g/dP . Поведение теплоемкости и коэффициента объемного расширения в окрестности стеклования As_2S_3 показано на рис. 6. Из данных, представленных на рисунке ($\Delta C_p = 0.223$ Дж/г·К, $\Delta\alpha = 1.37 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹), начальный наклон может быть оценен как 92 ± 10 К/ГПа. Это хорошо согласуется с начальным наклоном ($dT_g/dP = 78 \pm 1$ К/ГПа), полученным в настоящей работе. Данное согласие для стеклования неорганических стекол свидетельствует о корректности экспериментальных данных настоящей работы и измерений величин $\Delta\alpha$ и ΔC_p .

Наклон кривой стеклования с давлением меняется почти в пять раз. В то же время, температура

стеклования возрастает примерно на 30 %, а удельный объем стекла уменьшается на 20 % [52, 53]. Следовательно, произведение TV меняется с давлением очень слабо, и весь эффект связан с изменением отношения $\Delta\alpha/\Delta C_p$.

Полное подобие кривых на рис. 4 для различных давлений, по-видимому, свидетельствует о том, что скачок теплоемкости под давлением меняется незначительно. Таким образом, можно предположить, что под давлением примерно в пять раз уменьшается скачок коэффициента объемного теплового расширения $\Delta\alpha$. Величина $\Delta\alpha$, в отличие от скачка теплоемкости, может быть как положительной, так и отрицательной. Аномальные системы с падением температуры стеклования под давлением, которые обсуждались во Введении [37–40], должны иметь отрицательную величину скачка $\Delta\alpha$. Однако о прямых измерениях отрицательной величины $\Delta\alpha$ в литературе не сообщалось. Данные об отрицательной величине dT_g/dP для нескольких систем [37, 38, 40] получены из косвенных измерений и нуждаются в проверке. Поэтому вопрос о системах с отрицательной величиной скачка $\Delta\alpha$ требует дальнейшего экспериментального исследования.

Одной из важных величин, характеризующих стеклообразующие расплавы, является отношение температуры стеклования к температуре плавления T_g/T_m . Чем выше эта величина, тем выше склонность к стеклообразованию. Кроме того, имеется корреляция между этим отношением и индексом «хрупкости» (fragility [62]). На рис. 7 представлено отношение T_g/T_m в зависимости от давления. Заметим, что ранее это отношение при высоких давлениях не исследовалось. Быстрое падение отношения T_g/T_m означает соответствующее уменьшение склонности к стеклообразованию. Это хорошо коррелирует с сильным падением вязкости вдоль кривой плавления As_2S_3 при давлениях выше 3 ГПа [44, 50]. Заметим, что в расплаве наблюдается сильное изменение структуры промежуточного порядка как раз в диапазоне давлений от 0 до 5 ГПа. Выше 6 ГПа наблюдается плавная металлизация расплава, его химический распад на наноуровне и стекол при закалке получить не удастся [51]. Основные структурные изменения и рост химического беспорядка в стекле при сжатии при нормальной температуре наблюдается в диапазоне 2–7 ГПа [52]. Наконец, заметим, что величины отношения $T_g/T_m \approx 0.6$ характерны для большинства стеклообразующих молекулярных систем с высоким индексом «хрупкости». Например, для глицерина при нормальном давлении отношение T_g/T_m очень близ-

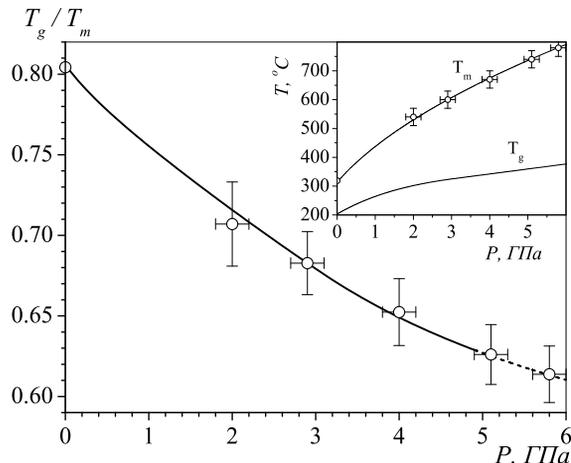


Рис. 7. Зависимость отношения температуры стеклования к температуре плавления As_2S_3 от гидростатического давления. На вставке показаны данные по температуре плавления (как линия, проведенная авторами, так и экспериментальные точки) из работы [50], использованные для вычисления T_g/T_m

ко к 0.6 ($T_g = 175$ К, $T_m = 290$ К). Можно предположить, что при высоких давлениях для As_2S_3 реализуется смена режима от «сильного» к «хрупкому» стеклообразованию (strong-to-fragile). Этот вопрос также требует дополнительного исследования.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью нового модуляционного метода экспериментально исследована кривая стеклования для неорганической стеклообразующей системы As_2S_3 при высоких гидростатических давлениях до 5 ГПа. Начальный наклон кривой хорошо согласуется с термодинамическими оценками в духе соотношения Пригожина–Дэфея. При повышении давления наклон $T_g(P)$ уменьшается почти в пять раз, что свидетельствует о соответствующем уменьшении скачка коэффициента объемного теплового расширения. Поведение кривой качественно меняется при давлениях выше 2.5–3.0 ГПа (переход от затухающей экспоненты к прямой линии), что, возможно, связано с интенсивными изменениями структуры промежуточного порядка и степени химического беспорядка в расплаве и началом аналогичных изменений в стекле при низких температурах в данном диапазоне давлений. Склонность к стеклообразованию при высоких давлениях существенно падает. Новая методика измерения температуры стеклования при высоких гидростатических давлениях, очевидно, может быть рас-

пространена на исследование при сжатии фазовых превращений различной природы как второго, так и слабого первого рода.

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

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-12-00037).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*, Мир, Москва (1986). [A. Feltz, *Amorphe und Glasartige Anorganische Festkörpersper*, Wiley-VCH, Akademie, Berlin (1983).]
2. В. В. Бражкин, УФН **189**, 665 (2019), DOI: 10.3367/UFN.2018.06.038382.
3. О. В. Тсиок, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, Phys. Rev. Lett. **80**, 999 (1998), DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.999.
4. I. V. Danilov, E. L. Gromnitskaya, and V. V. Brazhkin, J. Phys. Chem. B **120**, 7593 (2016), DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05188.
5. I. V. Danilov, E. L. Gromnitskaya, A. G. Lyapin, and V. V. Brazhkin, J. Phys.: Conf. Ser. **1147**, 012012 (2019), DOI: 10.1088/1742-6596/1147/1/012012.
6. I. V. Danilov, E. L. Gromnitskaya, and V. V. Brazhkin, Phys. Chem. Liq. **60**, 645 (2022), DOI: 10.1080/00319104.2022.2110248.
7. C. A. Herbst, R. L. Cook, and H. E. King Jr., J. Non-Cryst. Sol. **172-174**, 265 (1994).
8. P. W. Bridgman, *Collected Experimental Papers*, Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press (1964), Vol. VI, p. 2043.
9. P. W. Bridgman, *Collected Experimental Papers*, Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press (1964), Vol. VI, p. 3903.
10. J. D. Barnett and C. D. Bosco, J. Appl. Phys. **40**, 3144 (1969), DOI: 10.1063/1.1658156.
11. C. A. Herbst, R. L. Cook, H. E. King Jr., Nature **361**, 518 (1993), DOI: 10.1038/361518a0.
12. В. А. Сидоров, О. Б. Циок, ФТВД **1**, 74 (1991).
13. G. J. Piermarini, R. A. Forman, and S. Block, Rev. Sci. Instr. **49**, 1061 (1978), DOI: 10.1063/1.1135514.
14. M. C. C. Ribeiro, A. A. H. Padua, and M. F. Costa Gomes, J. Chem. Phys. **140**, 244514 (2014), DOI: 10.1063/1.4885361.
15. U. Bianchi, Reol. Acta **10**, 213 (1971), DOI: 10.1007/BF02040443.
16. Sh. Ichihara, A. Komatsu, Y. Tsujita et al., Polym. J. **2**, 530 (1971), DOI: 10.1295/POLYMJ.2.530.
17. J. Pionteck, Polymers **10**, 578 (2018), DOI: 10.3390/polym10060578.
18. C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, and R. Casalini, Rep. Prog. Phys. **68**, 1405 (2005), DOI: 10.1088/0034-4885/68/6/R03.
19. A. Grzybowski, S. Haracz, M. Paluch, and K. Grzybowska, J. Phys. Chem. B **114**, 11544 (2010), DOI: 10.1021/jp104080f.
20. S. Pawlus, S. Klotz, and M. Paluch, Phys. Rev. Lett. **110**, 173004 (2013), DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.173004.
21. T. Psurek, S. Hensel-Bielowka, J. Ziolo, and M. Paluch, J. Chem. Phys. **116**, 9882 (2002), DOI: 10.1063/1.1473819.
22. S. Corezzi, M. Lucchesi, P. A. Rolla et al., Philos. Mag. B **79**, 1953 (1999), DOI: 10.1080/13642819908223082.
23. N. S. Bagdassarov, J. Maumus, B. Poe et al., Phys. Chem. Glasses **45**, 197 (2004).
24. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, High Temp.-High Press. **9**, 637 (1977).
25. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, High Press. Res. **24**, 371 (2004), DOI: 10.1080/08957950412331298761.
26. A. A. Pronin, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin et al., Phys. Rev. E **81**, 041503 (2010), DOI: 10.1103/PhysRevE.81.041503.
27. А. А. Пронин, М. В. Кондрин, А. Г. Ляпин, В. В. Бражкин и др., Письма в ЖЭТФ **92**, 528 (2010) [A. A. Pronin, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin et al., JETP Lett. **92**, 479 (2010)], DOI: 10.1134/S0021364010190100.
28. M. V. Kondrin, E. L. Gromnitskaya, A. A. Pronin et al., J. Chem. Phys. **137**, 084502 (2012), DOI: 10.1063/1.4746022.
29. M. V. Kondrin, A. A. Pronin, and V. V. Brazhkin, J. Phys. Chem. B **122**, 9032 (2018), DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07328.
30. E. L. Gromnitskaya, I. V. Danilov, and V. V. Brazhkin, Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 29577 (2024), DOI: 10.1039/d4cp03667k.

31. I. V. Danilov, A. A. Pronin, E. L. Gromnitskaya et al., *J. Phys. Chem. B* **121**, 8203 (2017), DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05335.
32. E. L. Gromnitskaya, I. V. Danilov, M. V. Kondrin et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **1609**, 012003 (2020), DOI: 10.1088/1742-6596/1609/1/012003.
33. I. V. Danilov, E. L. Gromnitskaya, and V. V. Brazhkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 26813 (2023), DOI: 10.1039/D3CP03306F.
34. E. L. Gromnitskaya, I. V. Danilov, F. I. Zubkov, and V. V. Brazhkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 16060 (2023), DOI: 10.1039/d3cp01601c.
35. J. Jiang, W. Roseker, M. Sikorski et al., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1871 (2004), DOI: 10.1063/1.1675937.
36. B. A. Joiner and J. C. Thompson, *J. Non-Cryst. Sol.* **21**, 215 (1976), DOI: 10.1016/0022-3093(76)90042-9.
37. K. Ramesh, N. Naresh, Pumlianmunga, and E. S. R. Gopal, *KEM* **702**, 43 (2016), DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.702.43.
38. K. Ramesh, *J. Phys. Chem. B* **118**, 8848 (2014), DOI: 10.1021/jp504290z.
39. E. Williams and C. A. Angell, *J. Phys. Chem.* **81**, 232 (1977), DOI: 10.1021/j100518a010.
40. S. J. Rzoska, *Front. Mater. Sci.* **4**, 33 (2017), DOI: 10.3389/fmats.2017.00033.
41. <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
42. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, *Phys. Rev. B* **89**, 104203 (2014), DOI: 10.1103/PhysRevB.89.104203.
43. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. V. Kondrin et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 145701 (2008), DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.145701.
44. V. V. Brazhkin, M. Kanzaki, K. Funakoshi, and Y. Katayama, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 115901 (2009), DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.115901.
45. V. V. Brazhkin, I. Farnan, K. Funakoshi et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 115701 (2010), DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.115701.
46. В. В. Бражкин, И. В. Данилов, О. Б. Циок, Письма в ЖЭТФ **117**, 840 (2023) [*JETP Lett.* **117**, 834 (2023)], DOI: 10.31857/S1234567823110071.
47. O. Podrazky, I. Kasik, P. Peterka et al., *Proc. SPIE* **9450**, B1, Photonics, Devices, and Systems VI; 94501A (2015), DOI: 10.1117/12.2070351.
48. A. Kovalskiy, M. Vlcek, K. Palka et al., *Appl. Surf. Sci.* **394**, 604 (2017), DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.10.002.
49. W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932), DOI: 10.1021/ja01349a006.
50. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. V. Kondrin et al., *Phys. Rev. B* **82**, 146202 (2010), DOI: 10.1103/PhysRevB.82.140202.
51. N. B. Bolotina, V. V. Brazhkin, T. I. Dyuzheva et al., Письма в ЖЭТФ **98**, 608 (2013) [*JETP Lett.* **98**, 539 (2013)], DOI: 10.1134/S0021364013220025.
52. E. Soignard, O. B. Tsiok, A. S. Tverjanovich et al., *J. Phys. Chem. B* **124**, 430 (2020), DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10465.
53. В. В. Бражкин, Е. Бычков, А. С. Тверьянович, О. Б. Циок, ЖЭТФ **157**, 679 (2020) [*JETP* **130**, 571 (2020)], DOI: 10.31857/S0044451020040112.
54. В. А. Киркинский, В. Г. Якушев, сб: *Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970)*, под ред. А. А. Годовикова, В. С. Соболева, Институт геологии и геофизики, Новосибирск (1971), с. 60.
<https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-eksperimentalnye-issledovaniya-po-mineralogii-1969-1970-god.pdf>
55. K. Trachenko and V. V. Brazhkin, *Phys. Rev. B* **83**, 014201 (2011), DOI: 10.1103/PhysRevB.83.014201.
56. P. Espeau, J. L. Tamarit, M. Barrio et al., *Chem. Mater.* **18**, 3821 (2006), DOI: 10.1021/cm060090s.
57. R. A. Street and A. D. Yoffe, *J. Non-Cryst. Solids* **8-10**, 745 (1972), DOI: 10.1016/0022-3093(72)90222-0.
58. I. V. Skripachev, M. El-Amraoui, Y. Messaddeq, and S. H. Santagneli, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **4**, 256 (2013), DOI:10.1111/IJAG.12020.
59. A. Loidl, P. Lunkenheimer, and K. Samwer, *Phys. Rev. E* **111**, 035407 (2025), DOI: 10.1103/PhysRevE.111.035407.
60. Г. М. Орлова, В. А. Муромцев, *Физика и химия стекла* **5**, 361 (1979).
61. В. А. Ананичев, А. И. Демидов, А. Н. Кудрявцев, *Физика и химия стекла* **11**, 215 (1985).
62. C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995), DOI: 10.1126/science.267.5206.1924.