Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 5, с. 285 – 290 © 2009 г. 10 марта

Исследование полиаморфизма под давлением в стекле B_2O_3 методом прямого измерения плотности

В. В. Бражкин[1)], *О. Б. Циок*, *Й. Катаяма*[+2)]

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московской обл., Россия

[+]*Japan Atomic Energy Agency, Hyogo, 679-5143, Japan*

Поступила в редакцию 29 января 2009 г.

Проведены прецизионные измерения тензометрическим методом удельного объема стеклообразного B_2O_3 в условиях гидростатического давления до 9 ГПа. Анализируются особенности тензометрического метода и обсуждается специфика измерений "релаксированного" и "нерелаксированного" модуля сжатия. Обнаружены размытые аномалии сжимаемости (при $P > 0.5$ ГПа и $P > 5$ ГПа) и логарифмическая релаксация плотности стекла. Установлено существенное (в несколько раз!) различие "релаксированного" модуля сжатия стекла, полученного на основе объемных измерений, и "нерелаксированного" модуля, оцененного из данных бриллюэновской спектроскопии. Измерения удельного объема под давлением, в сочетании с ранее проведенными структурными исследованиями и результатами компьютерного моделирования, позволили установить основные черты фазовых превращений в стекле B_2O_3. Как прямое, так и обратное превращения являются размытыми по давлению. Остаточное уплотнение в стекле не связано с изменением ближнего порядка.

PACS: 61.43.Fs, 62.50.–p, 64.70.kj

1. Настоящая работа посвящена изучению фазовых превращений и релаксационных процессов под давлением в стеклообразном оксиде бора B_2O_3. Фазовые переходы в неупорядоченных средах – жидкостях и стеклах – одна из наиболее "горячих" тем физики конденсированных сред последних десятилетий [1, 2]. При изменении P, T-параметров в ряде стекол и жидкостей наблюдаются существенные изменения структуры ближнего порядка и физических свойств. Для превращений в стеклах и аморфных твердых телах был введен термин "полиаморфизм" по аналогии с "полиморфизмом" в кристаллах. Изменение структуры ближнего порядка стекол и аморфных твердых тел изучается с помощью дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, а также по спектрам рентгеновского поглощения (EXAFS). Однако по сравнению со структурными данными для кристаллов исследуемые структурные характеристики для стекол дают слишком грубую информацию. В этой связи особую важность при изучении полиаморфизма приобретает всестороннее исследование физических характеристик, в особенности термодинамических свойств, и компьютерное моделирование.

Непосредственной термодинамической характеристикой, отражающей характер превращений, является удельный объем (плотность) вещества. В большинстве случаев изменение плотности при превращениях составляет несколько процентов, и для изучения деталей превращений и релаксационных явлений требуется точность измерения удельного объема не хуже чем $0.01 \div 0.1\%$. Для бездефектных кристаллов такую точность и чувствительность вполне обеспечивают дифракционные методы. Вместе с тем для стекол и аморфных веществ прецизионные измерения сжимаемости на основе дифракционных данных невозможны. Относительно точные измерения сжимаемости стекол могут быть выполнены пьезометрическим методом до давлений $2 \div 5$ ГПа [3]. Остальные же методики измерения удельного объема, включая оценки плотности из дифракционных данных [4], измерение линейных размеров образцов оптическими методами [5] и измерение плотности материала по поглощению рентгеновского излучения [6] имеют невысокую точность (несколько процентов). Вместе с тем уже 15 лет существует тензометрический метод прецизионного измерения сжимаемости до 10 ГПа в гидростатических условиях [7]. Несмотря на то, что с помощью этого метода была изучена сжимаемость ряда нанопорошковых систем [8], стекол a-SiO_2 и a-GeO_2 [9], аморфного $ZrSiO_4$ [10] и других веществ, данная методика остается не слишком известной и недостаточно распространенной. Метод основан на измерении электросопротивления участка тонкой константановой проволоки, приклеенной к об-

[1)]e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

[2)]Y. Katayama.

разцу, помещенному в гидростатическую ячейку высокого давления. Сама величина давления также измеряется с высокой точностью с помощью манганинового датчика. Особенность данной методики состоит в том, что чувствительный элемент тензодатчика почти во всем диапазоне давлений работает в режиме пластической деформации. Абсолютная точность измерения удельного объема для данной методики составляет 0.1%. Относительная точность (чувствительность измерений) составляет 10^{-3}%. Большим достоинством данной методики является очень малое время, требуемое для измерения электросопротивления тензодатчика, по сравнению, например, с достаточно большим временем рентгеновских дифракционных измерений. В результате, используя тензометрический метод, можно получить значительно более подробную информацию о поведении объема образца под давлением. Кроме того, данный метод позволяет исследовать кинетику изменения объема под давлением в широком диапазоне времен $10 \div 10^5$ с и более. Важным достоинством методики является то, что барические зависимости удельного объема могут быть получены как при увеличении, так и при сбросе давления, причем в условиях гидростатики.

Для демонстрации точности и надежности методики были проведены тестовые измерения удельного объема под давлением для хорошо изученных кристаллических веществ с различной сжимаемостью – NaCl, Al, Cu. На рис.1 представлены наши данные

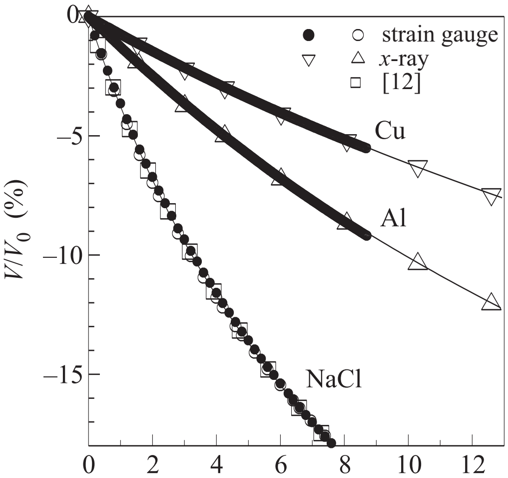

Рис.1. Барические зависимости удельного объема, полученные тензометрическим методом в настоящей работе, и на основании данных рентгеновской дифракции для Cu, Al [11] и NaCl [12]

в сравнении с лучшими результатами, полученными на основе данных рентгеновской дифракции в гидростатических условиях с использованием мощного источника синхротронного излучения. Можно сделать вывод о том, что даже для кристаллических веществ тензометрический метод по точности измерений не уступает методу рентгеновской дифракции. При этом достоверность метода продемонстрирована для веществ с различными модулями сжатия, лежащими в диапазоне $20 \div 200$ ГПа. Стоит отметить, что на этапе создания методики модуль сжатия меди считался равным 162.5 ГПа [13], что серьезно не согласовывалось с результатами тензометрических измерений – 133.5 ГПа. Как оказалось, ошибочными были не тензометрические измерения, а ранее существовавшие "табличные" данные [13].

2. В настоящей работе были проведены исследования под давлением удельного объема стеклообразного B_2O_3. B_2O_3 является "классическим" стеклом со структурой, послужившей основой для модели непрерывной сетки [14], в которой каждый атом бора окружен тремя атомами кислорода, а каждый атом кислорода соединен с двумя атомами бора. Стекло B_2O_3 имеет рыхлую структуру, его плотность 1.8 г/см^3, что на 40% меньше плотности кристаллической фазы (2.55 г/см^3) с той же координацией атомов. Значительная часть атомов стекла участвует в образовании плоских кольцевых элементов структуры – B_3O_6, которые ответственны за острый пик в рамановских спектрах (при 808 см$^{-1}$), обычно не характерный для стекол. P,T-фазовая диаграмма для кристаллического состояния B_2O_3 изучена в [15]. Фаза нормального давления B_2O_3 (пространственная группа $P3_1$, $a = 4.336$ Å, $c = 8.340$ Å) при давлении 4 ГПа и высоких температурах переходит в фазу высокого давления B_2O_3 II (пространственная группа $Ccm2_1$, $a = 4.613$ Å, $b = 7.803$ Å, $c = 4.129$ Å), имеющую четверную координацию атомов бора по кислороду. Выдержка стеклообразного B_2O_3 при высоких давлениях и температурах приводит к остаточному уплотнению на $5 \div 10$% без существенного изменения структуры ближнего порядка [16]. Непосредственные *in situ* исследования под давлением a-B_2O_3 проводились методами спектроскопии комбинационного рассеяния и Бриллюэновской спектроскопии [17, 18], неупругого рентгеновского рассеяния [19] и, лишь недавно, методом рентгеновской дифракции, дополненным измерением плотности и первопринципным компьютерным моделированием [20]. В настоящей работе представлены полные данные по объемным измерениям стеклообразного B_2O_3.

3. Измерение плотности образцов с помощью тензодатчика проводилось в камере высокого давления тороид-25 [21]. Образцы B_2O_3 цилиндрической формы с размерами $3 \div 4$ мм шлифовались и затем выдерживались $20 \div 30$ ч при температуре 580 К, чтобы очистить стекло от примесей гидроокиси. Затем образец покрывался слоем защитного лака, чтобы избежать дальнейшей деградации стекла при его взаимодействии с водой. Исследования проводились в двух разных гидростатических средах – смеси этилового и метилового спиртов при давлениях до 9 ГПа (первый эксперимент) и смеси пентан – изопентан при давлениях до 5.6 ГПа (второй эксперимент). Использование различных гидростатических сред в разных экспериментах позволило проверить надежность и повторяемость результатов, а проведение экспериментов до различных максимальных давлений дало возможность прояснить ряд особенностей превращений.

4. Зависимость удельного объема от давления в двух экспериментах представлена на рис.2a. Максимальное давление во втором эксперименте, $P = 5.6$ ГПа, было выбрано не только из-за того, что оно близко к давлению затвердевания смеси пентан – изопентан, но и потому, что, согласно структурным данным, существенное изменение ближнего порядка в стекле начинается с давлений $5.5 \div 6$ ГПа [20]. Таким образом, все неупругие эффекты в поведении сжимаемости стекла во втором эксперименте могли быть связаны лишь со структурными изменениями в дальних координационных сферах. В первом эксперименте на поведение удельного объема в диапазоне давлений $5.5 \div 9$ ГПа должны оказывать влияние как структурные изменения в дальних сферах (изменения “промежуточного порядка”), так и изменения ближнего порядка в стекле.

Практически во всем диапазоне давлений наблюдается заметная зависимость удельного объема от времени (релаксация). Так, выдержка стекла в течение 1 ч при $P = 5.6$ ГПа приводит к дополнительному уменьшению удельного объема на 1% (см. рис.2a, 2c). При этом уменьшение объема пропорционально логарифму времени (рис.2c). Ранее подобная логарифмическая релаксация плотности под давлением наблюдалась для ряда порошковых систем [8], для стекол SiO_2 и GeO_2 [9], и связывалась с широким спектром времен релаксации в неупорядоченных системах [22]. Логарифмический закон релаксации стекла B_2O_3 выполняется с высокой точностью (см. рис.2c). Отклонение от линейной зависимости на малых временах связано с конечной скоростью роста давления в эксперименте, процессы с временами релаксации менее 100 с частично или полностью завершаются еще на этапе увеличения давления перед выдержкой.

На рис.2b представлены производные удельного объема по давлению, соответствующие “релаксиро-

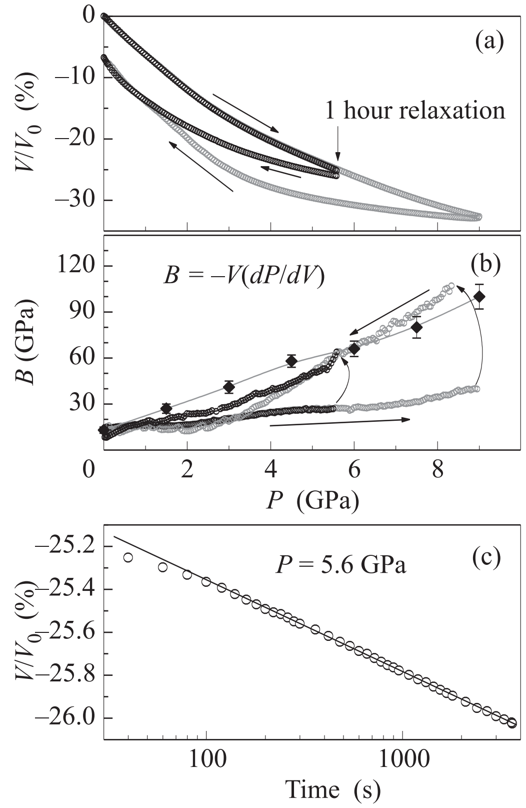

Рис.2. Барические зависимости стеклообразного B_2O_3 при увеличении и уменьшении давления, полученные тензометрическим методом в двух циклах экспериментов в разных гидростатических средах (светлые точки соответствуют сбросу давления) (a); соответствующие барические зависимости “релаксированного” модуля сжатия на прямом и обратном ходу (темные и светлые кружки) в сравнении с барической зависимостью “нерелаксированного” модуля сжатия при росте давления (ромбы), вычисленного на основании данных [18] (b); временная зависимость удельного объема стекла при фиксированном давлении 5.6 ГПа (c)

ванным” значениям модуля сжатия. Они получены численным дифференцированием исходных $V(P)$ данных без какой-либо предварительной обработки. Для сравнения на рис.2b также представлены значения “мгновенного” “нерелаксированного” модуля сжатия при росте давления, вычисленные на основании данных по плотности и данных [18] по скоростям звука.

Для систем с полностью упругим поведением под давлением (при отсутствии любых релаксационных процессов) модули сжатия, получаемые из различных способов измерения, должны почти совпадать. Небольшая разница может быть связана с тем, что при квазистатической регистрации объема измеряется изотермический модуль сжатия, в то время как в динамических методах (ультразвуковые измерения, бриллюэновская спектроскопия) измеряется адиабатический модуль сжатия. Различие между изотермическим и адиабатическим модулями для твердых тел, как правило, составляет доли процента. В том случае, когда в веществе происходят неупругие релаксационные процессы или какие-то фазовые превращения, модули сжатия, измеряемые различными способами, могут сильно отличаться. Элементарный акт релаксации или фазового перехода на микроуровне заключается в перегруппировке определенного числа атомов, эта перегруппировка требует преодоления энергетического барьера и происходит за определенные времена, зависящие от P,T-условий. Если эти времена значительно меньше времени изменения давления и собственно измерения объема при фиксированном давлении, то все процессы в веществе успевают "отслеживать" изменение давления, что приводит к уменьшению эффективного "релаксированного" модуля сжатия. В частности, в случае резкого фазового превращения, происходящего при фиксированном давлении, формально "релаксированный" модуль сжатия при переходе равен нулю (бесконечная производная при скачке объема соответствует бесконечной сжимаемости). В том случае, когда модуль сжатия определяется из данных по скоростям звука в ультразвуковых измерениях или, по данным бриллюэновской спектроскопии, времена изменения давления в образце в бегущей волне очень малы (доли микросекунд – при ультразвуковых измерениях, доли пикосекунд – для бриллюэновской спектроскопии), за эти времена в веществе актов релаксации не происходит или происходит значительно меньше, чем в квазистатическом случае. Вещество в этом случае ведет себя почти упруго и уменьшения измеряемого модуля сжатия в окрестности превращения не наблюдается (материал ведет себя как смесь фаз с фиксированной концентрацией компонентов, и модуль сжатия имеет промежуточное значение между модулями фаз низкого и высокого давлений). Как только в веществе начинаются релаксационные процессы или фазовый переход, "релаксированный" модуль начинает уменьшаться по сравнению с экстраполяцией упругого режима, а "нерелаксированный", напротив, – возрастать. Таким образом, расхождение значений "релаксированного" и "нерелаксированного" модулей сжатия свидетельствует о релаксационных процессах или размытом фазовом превращении в веществе.

В случае стеклообразного B_2O_3 "релаксированный" и "нерелаксированный" модули сжатия сильно отличаются во всем диапазоне давлений, что свидетельствует о релаксационных процессах в стекле, происходящих, начиная с самых низких давлений (рис.2b). Ранее подобное "расщепление" под давлением значений "релаксированного" и "нерелаксированного" модулей сжатия наблюдалось для стекол SiO_2 и GeO_2 [9], однако для этих стекол в начальном диапазоне давлений наблюдается вполне упругое поведение и модули начинают существенно различаться лишь при давлениях 6–7 ГПа для SiO_2 и 2–3 ГПа для GeO_2 [9].

Немонотонность поведения "релаксированного" модуля сжатия (рис.2b) позволяет условно разделить превращение в стекле B_2O_3 на 2 стадии – при $P > 0.5$ ГПа и $P > 5$ ГПа (при давлениях ~ 1.7 ГПа и 6 ГПа при увеличении давления наблюдаются соответствующие пологие минимумы "релаксированного" модуля). Из данных структурных исследований [20] можно предположить, что вторая стадия превращения при $P > 5$ ГПа связана, главным образом, с началом координационного превращения в первой сфере (увеличением координации атомов бора). Превращения при невысоких давлениях ($P > 0.5$ ГПа), по-видимому, связаны с изменением промежуточного порядка (в дальних координационных сферах). При снижении давления на начальном этапе, когда обратное превращение еще не началось, вещество должно вести себя упруго, и "релаксированный" модуль должен быть близок по значению к "нерелаксированному". Это действительно наблюдается при $P \sim 7-9$ ГПа (см. рис.2b).

Измеренное изменение плотности стекла существенно выше, чем предсказанные значения из данных молекулярной динамики [23], что связано, главным образом, с разной шкалой времени в экспериментах и в моделировании и с существенной релаксацией удельного объема в экспериментах. Заметим, что в спектре времен релаксации стекол имеются значения > 100 с. В результате, величины модуля сжатия, получаемые при тензометрических измерениях, также соответствуют не полностью "релаксированным" значениям. Из-за этого и возникает наблюдаемая логарифмическая релаксация на масштабах времен 10^2-10^4 с (рис.2c).

Сравнение барических зависимостей модуля сжатия в двух сериях экспериментов на стадии сброса давления (рис.2b) дает важную информацию. В диапазонах от 5.6 до 4.5 ГПа и ниже 1 ГПа значения модулей в разных сериях экспериментов практически совпадают, в то время как в интервале от 4.5 до 1 ГПа наблюдается различное поведение "релаксированного" модуля. Обратное превращение идет более интенсивно (что соответствует меньшим значениям “релаксированного” модуля) в первом эксперименте для стекла, подвергнутого давлению 9 ГПа. При сжатии в стекле происходит превращение, связанное с изменениями ближнего порядка (в интервале от 5 до 9 ГПа), и резонно предположить, что разница в поведении модулей на обратном ходу связана с обратным превращением в трехкоординированное состояние бора в диапазоне давлений от 4.5 до 1 ГПа. После снятия давления стекло остается в уплотненном состоянии, причем остаточное уплотнение $\sim 7\%$ совпадает для обоих экспериментов (рис.2a). Следовательно, остаточное уплотнение связано лишь со структурными изменениями в дальних координационных сферах (уменьшение доли колец B_3O_6, гофрировка цепочек BO_3 – треугольников и т.д. [16]). Координационное превращение в первой сфере полностью обратимо. При нормальных условиях остаточное уплотнение релаксирует за несколько дней.

Из данных объемных изменений (рис.2a, b) однозначно следует, что и прямые и обратные превращения в стекле размыты по давлению. Ранее на основе данных бриллюэновского рассеяния [18] было высказано предположение о том, что обратное координационное превращение в a-B_2O_3 происходит при давлении 3 ГПа и является резким фазовым переходом 1-го рода. При исследовании структуры методом рентгеновской дифракции [20] также первоначально было сделано предположение о достаточно резком обратном превращении. Качественно структурные изменения отражаются в относительной интенсивности 1-го и 2-го максимумов экспериментальных спектров рентгеновского рассеяния (см. рис.3a). На отношение интенсивности этих пиков влияют как изменение ближнего порядка, так и модификация промежуточного порядка. При давлениях 5–6 ГПа, когда начинаются изменения ближнего порядка, на барической зависимости относительной интенсивности 1-го и 2-го пиков наблюдается излом. Так же, как и при объемных измерениях, в структурных данных наблюдается существенная временная релаксация (точка B на рис.3b). Координационное превращение значительно ускоряется при нагревании (точка C на рис.3b). Обратное превращение, согласно структурным данным, на первый взгляд, происходит достаточно резко, но не при 3 ГПа, как в работе [18], а при $P \sim 1.5$ ГПа. Вместе с тем прямые объемные измерения однозначно свидетельствует о размытости обратного превращения. Артефакт резких обратных переходов, по данным работы [18] и структурным данным (рис.3b), по-видимому, вызван негидростатическими условиями данных экспериментов. Эксперименты по бриллюэновскому рассеянию [18]

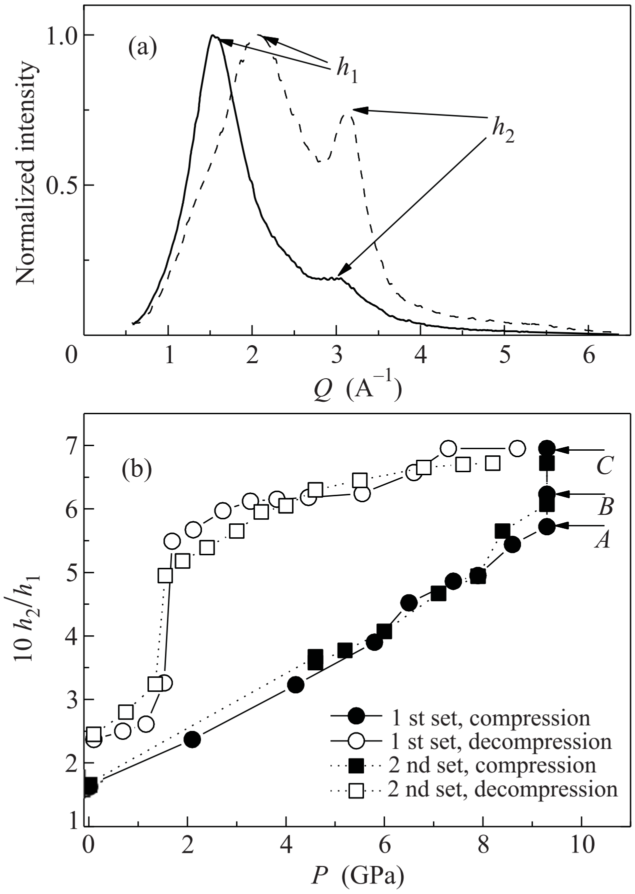

Рис.3. Экспериментальная интенсивность рентгеновского рассеяния (энергодисперсионный метод) для стекла B_2O_3 при угле рассеяния $2\theta = 6^\circ$ для $P = 0$ (сплошная линия) и $P = 9$ ГПа (штриховая линия) с указанием первого и второго дифракционных максимумов (a); относительная интенсивность первого и второго максимумов при росте и сбросе давления (b). Первый цикл измерений выполнен при комнатной температуре, второй – при $T = 450$ К. Точка A соответствует значению сразу после увеличения давления, точка B – тот же эксперимент после выдержки в течение 3 ч ($\sim 10^4$ с), точка C – тот же эксперимент после нагревания до 700 К, выдержки при этой температуре в течение 500 с и охлаждения до комнатной температуры

проводились без среды, передающей давление, и напряжение пластического течения используемой прокладки составляло как раз 3 ГПа. В результате, при сбросе давления при $P \sim 3$ ГПа прокладка практически перестает передавать давление на образец, и в определенных его частях могут происходить скачкообразные изменения давления. При структурных исследованиях в качестве среды, передающей давление, использовался аморфный бор, имеющий напряжение пластического течения ~ 1.5 ГПа. В результате при достижении давления ~ 1.5 ГПа при сбросе давления аморфный бор перестает передавать эффективно давление на образец и наблюдаются резкие изменения структурных характеристик (рис.3b).

Таким образом, именно прецизионные измерения удельного объема в гидростатических условиях позволили установить основные черты превращения в стеклообразном B_2O_3. Конечно, возможность объемных измерений не отменяет необходимости исследований превращений в стеклах другими методами. Так, например, вывод об изменении координационного числа в a-B_2O_3 при $P > 5{-}6$ ГПа мог быть сделан только на основании данных структурных исследований [20], а детали структурных изменений могли быть поняты лишь на основании данных первопринципного компьютерного моделирования [23].

Авторы благодарны К. Траченко, С.В. Поповой и А.Г. Ляпину за полезные обсуждения. Рентгеновские исследования были выполнены на синхротроне SPring-8 при поддержке JAEA (проект 2006B-E18). Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 07-02-01275, # 08-02-00014) и Программ Президиума РАН.

1. *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances*, Eds. V.V. Brazhkin, S.V. Buldyrev, V.N. Ryzhov, and H.E. Stanley., Kluver, Dordrecht, Netherlands, 2002.
2. V. V. Brazhkin and A. G. Lyapin, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 6059 (2003).
3. P.W. Bridgman and J. Wash, Acad. Sci. **38**, 3873 (1948).
4. C. Sanloup, E. Gregoryanz, O. Degtyareva, and M. Hanfland, Phys. Rev. Lett. **100**, 075701 (2008).
5. K. H. Smith et al., J. Chem. Phys. **102**, 6851 (1995).
6. G. Shen, N. Sata, M. Newville et al., Appl. Phys. Lett. **81**, 1411 (2002).
7. O.B. Tsiok, V.V. Bredikhin, V.A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, High Pressure Research **10**, 523 (1992).
8. O. B. Tsiok, V. A. Sidorov, V. V. Bredikhin et al., Phys. Rev. B **51**, 12127 (1995).
9. O.B. Tsiok, V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, Phys. Rev. Lett. **80**, 999 (1998).
10. K. Trachenko, V. V. Brazhkin, O. B. Tsiok et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 135502 (2007).
11. A. Dewaele, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Phys. Rev. B **70**, 094112 (2004).
12. D. L. Decker, J. Appl. Phys. **42**, 3239 (1971).
13. S. N. Vaidya and G. C. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2329 (1970).
14. J. Krong-Moe, J. Non. Cryst. Sol. **1**, 269 (1969).
15. V. V. Brazhkin et al., JETP Lett. **78**, 393 (2003).
16. A. C. Wright, C. E. Stone, R. N. Sinclair et al., Phys. Chem. Glass. **41**, 296 (2000).
17. M. Grimsditch, A. Polian, and A. C. Wright, Phys. Rev. B **54**, 152 (1996).
18. J. Nicholas et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 215701 (2004).
19. S. K. Lee et al., Nature Mat. **4**, 851 (2005).
20. V. V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 035702 (2008).
21. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, High Press. Res. **24**(3), 371 (2004).
22. K. Trachenko, V. V. Brazhkin, O. B. Tsiok et al., Phys. Rev. B **76**, 012103 (2007).
23. K. Trachenko, V. V. Brazhkin, G. Ferlat et al., Phys. Rev. B **78**, 172102 (2008).