

## ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДАХ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

Ю.В.Денисов, И.А.Кириленко<sup>2)</sup>, Б.Н.Маурин<sup>1)</sup>, В.Б.Подобедов<sup>1)</sup>,  
А.П.Рылев

*Московский физико-технический институт*

*141700, Долгопрудный Московская обл.*

<sup>1)</sup>*Институт спектроскопии РАН*

*142092, Троицк Московская обл.*

<sup>2)</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН*

*117907, Москва*

Поступила в редакцию 15 ноября 1991 г.

В данной работе впервые сообщается о наблюдении эффекта "критической" опалесценции и изменении плотности колебательных состояний при низкотемпературной ( $T \ll T_g$ ) структурной перестройке в неорганических стеклах.

По существующим в настоящее время представлениям <sup>1</sup> структура стеклообразных твердых тел и плотность колебательных состояний в них формируются при стекловании в области  $T_g$  и не изменяются при  $T < T_g$ . В процессе исследования спектров НЧ КРС в нитратных -  $\text{Ca, K}(\text{NO}_3)_3$   $T_g = 334$  К и боратных -  $(\text{Li}_2\text{O})_{0,3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,7}$   $T_g = 750$  К стеклах нами было обнаружено, что это справедливо не всегда.

Схема эксперимента была следующей: тройной многоканальный спектрометр <sup>2</sup>, 90°-геометрия рассеяния, лазерное возбуждение. Спектры снимались в течение 15 мин в температурных точках, отстоящих друг от друга на 20К. Температура между точками изменялась со скоростью 0,02 - 0,03 К/с. Время выдержки перед измерением в каждой точке - 10 мин.

Неоднократные измерения спектров нитратных и боратных стекол, проводившиеся в интервале температур 80 - 300 К, отклонений от общеизвестных закономерностей не дали. Однако, первое же охлаждение образцов до температуры 10 К и последующее нагревание приводило к их помутнению, уменьшению прозрачности и увеличению в них упругого рассеяния: на 4 порядка в нитратных и на 3 порядка в боратных стеклах. Помутнение началось в процессе нагревания при температурах 50 - 70 К и исчезало при 200 К в боратных и 300 К в нитратных стеклах. Исключение составил неотожженный образец нитратного стекла, в котором указанные явления начались уже в процессе охлаждения при температурах ниже 50 К. Оптическое качество образцов после первого и последующих циклов охлаждения-нагрев видимых изменений не претерпело. Появления трещин, свилей, остаточного помутнения не наблюдалось.

Рассмотрим некоторые экспериментальные результаты. Рис.1а показывает поведение линии  $1050 \text{ см}^{-1}$  валентного колебания  $\text{NO}_3^-$ -группы в нитратном стекле в цикле охлаждение-нагрев (цикле). Как видно, форма и положение линии во всем интервале температур не изменяются. Уменьшение регистрируемой интенсивности линии вызвано помутнением образца и характеризует потерю образцом прозрачности. На рис. 1б изображены кривые изменения температуры и регистрируемой интенсивности линии  $1050 \text{ см}^{-1}$  в течение времени эксперимента. На основании этих данных можно оценить время потери прозрачности образцами  $\sim 10^3$  с и время ее восстановления  $\sim 10^4$

с. В последующих циклах описанные явления не возникали, т.е. они носили разовый характер. На рис. 2а показаны изменения формы низкочастотного спектра КРС при охлаждении нитратного стекла в течение первого цикла, вызванные, во-первых, изменением фактора Бозе-Эйнштейна -  $n(\omega, T)$ , во-вторых, зависимостью от температуры интенсивности и ширины спектра квазиупругого рассеяния, в-третьих, как было вычислено из экспериментальных кривых, изменением плотности колебательных состояний. Из рис. 2б видно, что после цикла плотность колебательных состояний в диапазоне частот 50-200  $\text{см}^{-1}$  уменьшается. Это уменьшение меняется от образца к образцу и, в среднем, составляет 15% от интегральной плотности колебательных состояний. В последующих циклах плотность колебательных состояний не изменяется.

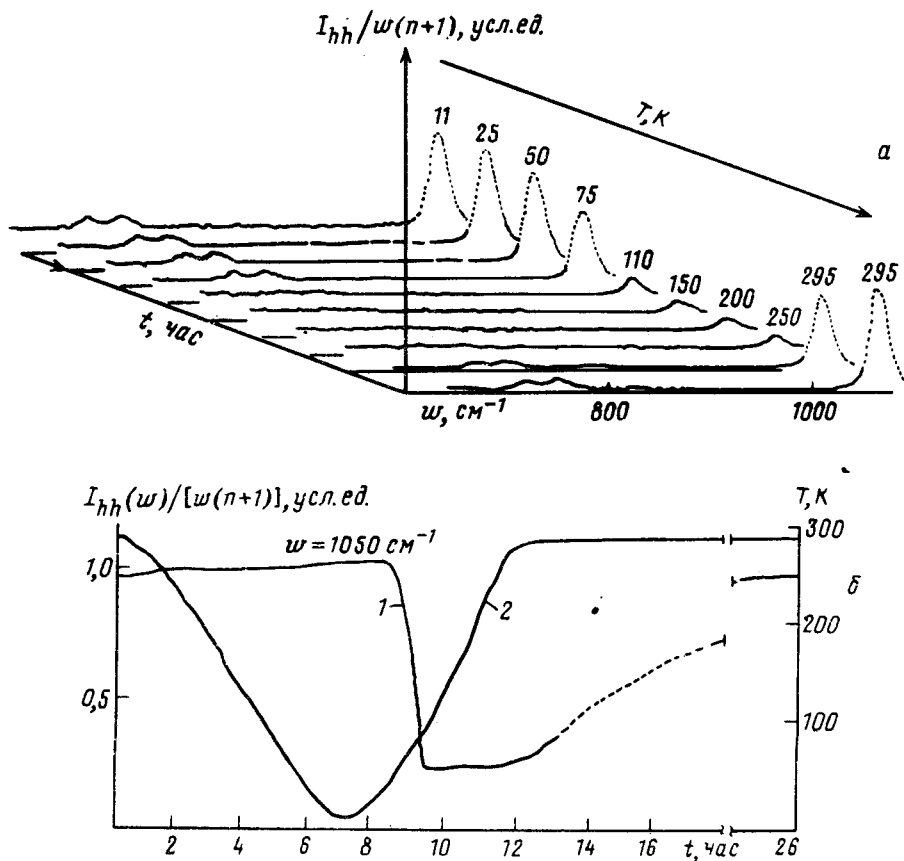


Рис. 1. а - Зависимость от времени и температуры наблюдаемых изменений в линии  $1050 \text{ см}^{-1}$ . б - Изменение приведенной интенсивности  $I_{hh}/\omega[n, (\omega, T) + 1]$  поляризованной линии  $1050 \text{ см}^{-1}$  (1) и температуры (2) от времени в ходе эксперимента

Исследование спектров НЧ КРС и вычисление из них плотности колебательных состояний боратных стекол показало, что, несмотря на увеличение упругого рассеяния и потерю прозрачности всеми тремя образцами при нагревании, плотность колебательных состояний в течение как первого цикла охлаждения-нагрев, так и последующих не изменялась и описывалась логнормальным распределением с  $\omega_c = 65 \text{ см}^{-1}$  <sup>3</sup>.

Наблюдаемое явление - увеличение упругого рассеяния - аналогично критической опалесценции, которая появляется в кристаллах <sup>4</sup> при фазовых переходах и представляет собой сильное упругое рассеяние света вблизи точки фазового перехода на участках соприкосновения разных кристаллических фаз.

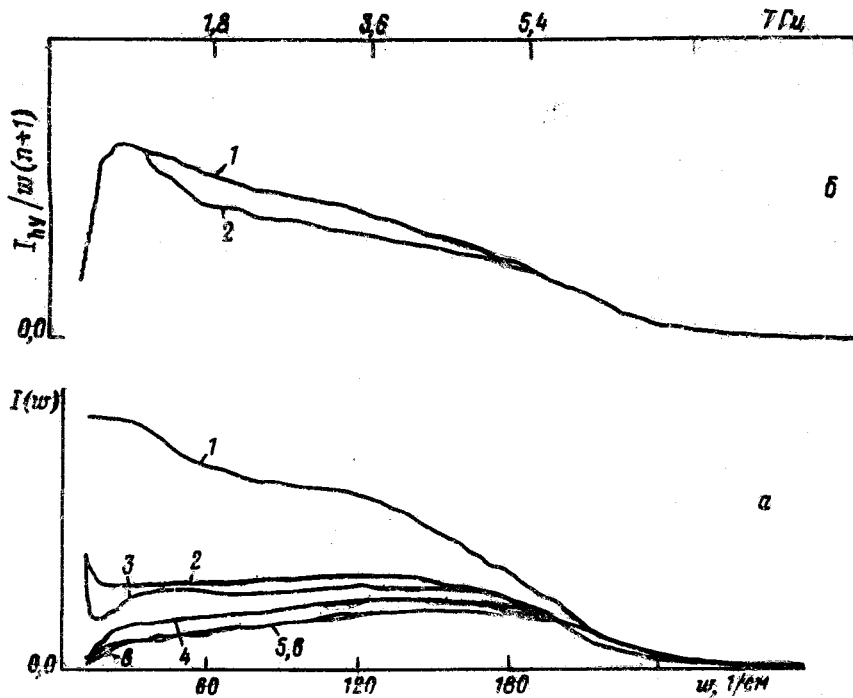


Рис. 2. Спектры НЧ КРС нитратного стекла в диапазоне сдвиговых частот  $10 \div 300 \text{ см}^{-1}$  при температурах: 1 - 300; 2 - 100; 3 - 70; 5 - 50; 4 - 25; 6 - 14 К. б - Плотность колебательных состояний  $g(\omega) \sim I_{\text{нч}}/\omega[n(\omega, T) + 1]$  в нитратном стекле до (1) и после (2) первого цикла охлаждения-нагрева

Отличие "критической" опалесценции в стекле от критической опалесценции в кристаллах состоит в следующем. В стекле, во-первых, она наблюдается в более широких температурном и временном интервалах, во-вторых, носит однократный характер. Первое связано с большой дисперсией параметров связей в структуре стекла. Второе - с метастабильностью стеклообразного состояния.

Полученные результаты можно описать следующим образом. Во время охлаждения расплава в образующейся неупорядоченной системе связей в стекле возникают напряженные связи. В дальнейшем часть из них релаксирует, а часть остается в напряженном состоянии. Если подвергнуть стекло охлаждению до низких температур, то за счет температурного сжатия в областях напряженных связей возможен их разрыв или переключение. Возникнет область локализованных деформационных напряжений, которую мы назовем дефектом переключенной связи (ДПС). Размеры - ДПС несколько ангстрем, о чем свидетельствуют изменения в плотности колебательных состояний. Концентрация ДПС определяется предысторией стекла (отжиг или закалка в процессе приготовления), энергией разрыва связей, а также процессами дефокализации деформационных напряжений. При понижении температуры происходит рост общего числа дефектов за счет их рождения и консервации. Если теперь нагревать образец, то с ростом температуры увеличиваются межатомные расстояния, появляется возможность большего смещения атомов, растет их подвижность и начинаются релаксации напряжений в области ДПС. Структурная сетка стекла перестраивается в состояние с минимальными де-

формационными напряжениями. Области релаксации дефекта могут составлять десятки ангстрем. Времена релаксации, определяемые из времени наступления и исчезновения помутнения, -  $10^3 - 10^4$ с. Это совпадает с временами структурной релаксации, определенными по затуханию механических воздействий<sup>5</sup>. Когда концентрация ДПС окажется достаточно высокой можно ожидать их взаимодействия. При этом релаксация в одном ДПС инициирует релаксацию в другом, и неустойчивости в структуре стекла, связанные с перестройкой связей, охватят значительный объем. Результатом происходящего процесса будет динамическая неоднородность структуры и, как следствие, неоднородность показателя преломления. Последнее вызовет сильное упругое рассеяние света - критическую опалесценцию. Ее возникновение означает, что неоднородности имеют размер порядка длины световой волны, т.е. несколько тысяч ангстрем.

Однократность эффекта критической опалесценции, обусловленная длительностью эксперимента, сравнимой со временем структурных релаксаций, показывает, что после первого цикла охлаждения-нагрев в структуре стекла внутренние напряжения в заметной степени снимаются, и она становится более стабильной. В последующих циклах образование ДПС нельзя исключить. Но их концентрация недостаточна для возникновения структурной релаксации во всем объеме стекла.

Обнаруженные эффекты позволяют сделать вывод о том, что при температурах 50 - 70 К, попадающих в область низкоэнергетических аномалий<sup>1</sup>, структура стекол, сформировавшаяся вблизи температуры стеклования, подвергается заметной перестройке в результате процессов, аналогичных процессам структурных изменений, которые имеют место в кристаллах в точке фазового перехода.

Авторы Ю.В.Денисов и А.П.Рылев выражают благодарность В.И.Буркову за помощь в работе.

- 
1. Amorphous Solids: low-temperature properties, Ed: W.A.Pillips, Berlin: Springer, 1981.
  2. А.Ф.Гончаров, В.Н.Денисов, Б.Н.Маврин, В.Б.Подобедов, ЖЭТФ 94, 321 (1988).
  3. Ю.В.Денисов, А.П.Рылев, Письма в ЖЭТФ 52, 1017 (1990).
  4. И.А.Яковлев, О.А.Шустин, Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов, Под ред. Г.З.Камминга, А.П.Леванюка. М., Наука 1990 г.; Light Scattering Near Phase Transition, Publishing Company; Amsterdam, New-York, Oxford, North-Holland 1983.
  5. C.A.Angell, J. Non Cryst. Sol. 102, 211 (1988)