

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛЬДА I_h ПЕРЕД АМОРФИЗАЦИЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

О.В.Стальгорова, Е.Л.Громницкая, В.В.Бражкин

Институт физики высоких давлений РАН
142092 г.Троицк, Московская обл., Россия¹⁾

Поступила в редакцию 18 июля 1995 г.

Определены барические зависимости скоростей распространения поперечных ультразвуковых волн для поликристаллического льда I_h и аморфного льда высокой плотности (*hda*) в диапазоне давлений 0-1,7 ГПа при 78 К. Установлено значительное уменьшение скорости ультразвука (~10%) в поликристалле льда I_h перед аморфизацией ($T = 78 \text{ К}$, $p = 1,1 \text{ ГПа}$) и, соответственно, смягчение модуля сдвига, что является экспериментальным свидетельством механической неустойчивости кристаллической решетки при твердофазной аморфизации под давлением. При отогреве аморфного льда – *hda* – от 78 К при давлении $p \sim 0,05 \text{ ГПа}$ наблюдалось anomalous поведение поперечной скорости ультразвука при температурах 100 – 130 К, связанное, очевидно, с фазовым переходом *hda* в аморфный лед низкой плотности (*lda*).

В последние годы получены многочисленные примеры твердофазной аморфизации кристаллов при изменении давления (см., например, обзор [1]). Лед I_h является одним из первых веществ, в котором это явление наблюдалось, при этом были обнаружены две модификации аморфного льда (высокой –*hda*– и низкой –*lda*– плотности) [2,3]. Исследованию физических свойств льда при низких температурах посвящено значительное количество работ [2-7].

Явление аморфизации льда стимулировало создание модели "холодного плавления", в которой считается, что аморфизация является низкотемпературным аналогом плавления и наступает при достижении p – T -условий, соответствующих продолжению линии плавления [2,3]. В ряде работ концепция "холодного плавления" подверглась серьезной критике (см., например, [8]). В последнее время для объяснения твердофазной аморфизации была разработана модель "механической" или "упругой" неустойчивости кристаллической решетки [8-10]. При этом предполагается, что аморфизация кристалла вызывается смягчением фононных частот и соответствующих модулей упругости в p – T -области, предшествующей разупорядочению. Для альтернативных методов твердофазной аморфизации (облучение, anomalous диффузия, измельчение в шаровой мельнице и т.д.) действительно установлено уменьшение модулей упругости кристалла на 40-60% перед превращением [11]. Свидетельства в пользу модели "механической неустойчивости" при аморфизации под воздействием высоких давлений получены путем компьютерного моделирования [10,12], однако экспериментальные доказательства "смягчения" (ослабления связей в решетке) перед такими переходами до сих пор отсутствовали.

Ранее упругие свойства льда I_h были исследованы методом бриллюэновского рассеяния под давлением до 0,28 ГПа при $T = 237,5 \text{ К}$ [13] и в ультразвуковых измерениях до $p = 0,7 \text{ ГПа}$ при $T = 248 \text{ К}$ [14]. Для льда низкого давления

¹⁾ e-mail: paskal@adonis.iasnet.com

Ih было обнаружено незначительное (2-3%) уменьшение сдвиговых упругих характеристик с изменением давления.

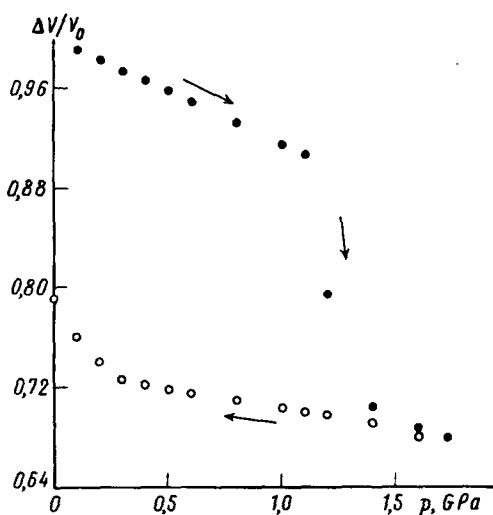


Рис.1

Рис.1. Относительное изменение объема льда при давлениях до 1,7 ГПа и $T = 78$ К

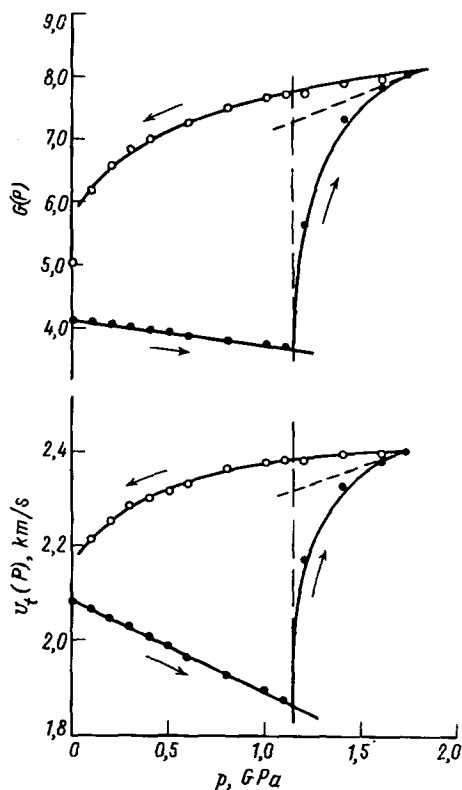


Рис.2

Рис.2. Барические зависимости скорости распространения поперечного ультразвука $v_t(p)$ и модуля сдвига $G(p)$ льда при давлениях до 1,7 ГПа и $T = 78$ К. Значение $v_t(0) = 2,080 \pm 0,05$ км/с определено нами в специальных измерениях для льда Ih

В настоящей работе впервые проведены ультразвуковые измерения сдвиговых упругих характеристик льда при низких температурах ($T = 78$ К) в широком интервале давлений, позволившие наблюдать явления, связанные с твердофазной аморфизацией. Исследования проводились импульсным ультразвуковым методом [15] с использованием кварцевых пьезодатчиков частотой 5 МГц на установке высокого давления типа цилиндр – поршень, модернизированной для экспериментов при низких температурах [16]. Образцы льда, изготовленные из дистиллированной воды, высотой $\sim 8 - 10$ мм, диаметром ~ 16 мм помещались в камеру высокого давления в тонкостенных ($\sim 0,4$ мм) свинцовых цилиндрах и изолировались на торцах от звукопроводов-пуансонов тонкой (0,02 мм) медной фольгой. В ходе эксперимента определялись время пробега $t_t(p)$ сдвиговой ультразвуковой волны через исследуемое вещество и изменение длины $l(p)$ образца при сжатии. Переход Ih-hda регистрировался по сильному изменению обоих параметров в интервале давлений $\sim 1,1 - 1,3$ ГПа.

Значение давления, при котором имеет место наиболее интенсивное изменение измеряемых параметров, равнялось $1,12, \pm 0,05$ ГПа, что полностью согласуется с данными [2-4]. Исходя из полученных экспериментальных зависимостей $l(p)$, которые также согласуются с литературными данными [2-7], и учитывая необходимые экспериментальные поправки [15], была определена барическая зависимость изменения объема льда до давления 1,7 ГПа при $T = 78$ К (рис.1). Барические зависимости скорости распространения поперечных ультразвуковых волн $v_t(p)$ и модуля сдвига льда $G(p)$ при давлениях до 1,7 ГПа при $T = 78$ К, рассчитанные из наших экспериментальных данных для шести опытов, представлены на рис.2. Изменения $v_t(p)$ и $G(p)$ льда Ih при повышении давления до начала перехода имеют аномальный характер: производные этих величин по давлению отрицательны, что свидетельствует о смягчении сдвиговых акустических мод. Рассчитанный из наших экспериментальных зависимостей поликристаллический модуль сдвига $G(p)$ уменьшается к моменту начала аморфизации ($p = 1,0$ ГПа) на $\sim 10\%$.

При $p \sim 1,1 - 1,3$ ГПа наряду с увеличением плотности на $20,0 \pm 0,2\%$ отмечается резкое увеличение (на $\sim 19\%$) скорости сдвиговых волн. При $p > 1,4$ ГПа, когда можно считать переход в основном завершившимся, характеристики $v_t(p)$, $G(p)$ аморфной фазы льда - hda почти линейно возрастают с давлением. При снятии давления фаза hda сохраняется в метастабильном состоянии. Более интенсивное уменьшение $v_t(p)$ и $G(p)$ при приближении к $p = 0$, возможно, следует рассматривать как начало обратного перехода $hda - lda$, либо как смягчение упругих модулей перед этим превращением.

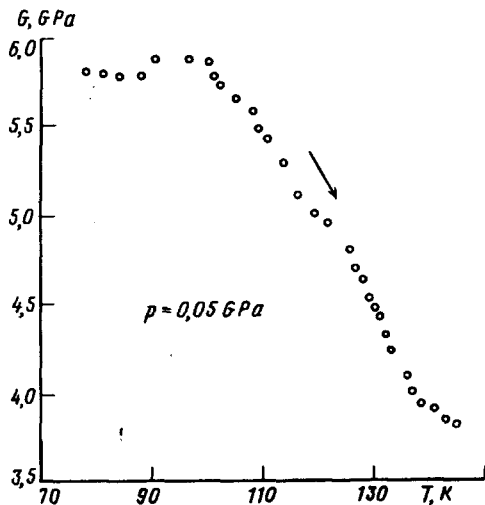


Рис.3. Зависимость модуля сдвига $G(T)$ при отогреве льда hda , при $p = 0,05$ ГПа

Была проведена также серия экспериментов в режиме естественного отогрева льда hda от $T = 78$ К при фиксированном давлении $p = 0,05$ ГПа. При отогреве льда hda при $p = 0,05$ ГПа наблюдались аномалии в поведении $v_t(T)$ и $l(p)$, которые, по-видимому, связаны с переходами hda в легкую аморфную фазу lda (при $T \sim 100 - 130$ К) и затем lda в кубическую модификацию льда Ic (при $T \sim 140 - 150$ К). Из рис.3 следует, что переход $hda - lda$ сопровождается резким падением модуля сдвига $G(T)$ и скорости поперечного ультразвука.

Согласно работе [13] модуль упругости льда $1h c' = 1/2(c_{11} - c_{12})$ при $T \sim 237,5$ К смягчается примерно в 1,5–3,0 раза более интенсивно, чем поликристаллический модуль сдвига $G(p)$, который является комбинацией модулей упругости, измеренных для монокристалла [13,14]. Если допустить, что такое соотношение сохраняется при низких температурах и более высоких давлениях, то можно предположить, что модуль упругости c' уменьшится перед аморфизацией на 15–30%. Данная величина заметно уступает ожидаемому значению смягчения на 40 – 60% [11]. Однако из теоретических расчетов установлено, что в ряде молекулярных кристаллов (например, SiO_2 , AlPO_4) наибольшее смягчение под давлением наблюдается для TA -фононов на границе зоны Бриллюэна [10], в то время как в ультразвуковых измерениях фиксируется поведение акустических фононов вблизи центра зоны Бриллюэна. Изучение поведения всей фононной TA -ветви возможно с помощью исследования неупругого рассеяния нейтронов под давлением. Такие исследования, а также ультразвуковые измерения упругих свойств льда в различных p – T -условиях с использованием монокристаллических образцов, проводятся нами в настоящее время.

Таким образом, в настоящей работе наблюдалось смягчение сдвигового модуля поликристалла льда при низкотемпературном сжатии вплоть до давления аморфизации и при переходе аморфный лед высокой плотности – аморфный лед низкой плотности.

Авторы благодарны Ф.Ф.Воронову, А.Г.Ляпину и С.М.Стишову за стимулирующие замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (95-02-03677) и Международного научного фонда Сороса (МТК 300).

-
1. E.G.Ponyatovsky and O.I.Barcalov, *Mat. Sci. Rep.* **8**, 147 (1992).
 2. O.Mishima, L.D.Calvert and E.Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
 3. O.Mishima, L.D.Calvert and E.Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
 4. O.Mishima, *J.Chem. Phys.* **100**, 5910 (1994).
 5. M.A.Floriano, Y.P.Handa, D.D.Klug and E.Whalley, *J.Chem. Phys.* **91**, 7187 (1989).
 6. R.J.Hemley, L.C.Chen and H.K.Mao, *Nature* **338**, 638 (1989).
 7. Н.Н.Сирота, Т.Б.Бижигитов, *ДАН СССР* **297**, 1112 (1987).
 8. V.V.Brazhkin, S.V.Popova, and R.N.Voloshin, *J.Non-Cryst. Sol.* **136**, 241 (1991).
 9. N.Binggeli and J.R.Chelikovsky, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2220 (1992).
 10. N.R.Keskar, J.R.Chelikovsky, and R.M.Wentzsovitch, *Phys. Rev.* **B50**(13), (1994).
 11. J.Koike, *Phys. Rev.* **B47**, 7700 (1993).
 12. J.S.Tse, *J.Chem. Phys.* **96**, 5482 (1992).
 13. R.E.Gagnon, H.Kiefte and M.J.Clouter, *J. Chem. Phys.* **89**, 4522 (1988).
 14. G.H.Shaw, *J.Chem. Phys.* **84**, 5862 (1986).
 15. Ф.Ф.Воронов, О.В.Стальгорова, Е.Л.Громницкая, *ЖЭТФ* **105**, 1456 (1994).
 16. Е.Л.Громницкая, О.В.Стальгорова, *ЖЭТФ* **106**, 1453 (1994).