

ПОВЕДЕНИЕ ПЛОТНОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В СТЕКЛОБРАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Ю.В.Денисов, А.П.Рылёв, М.В.Артамонова,
Т.Н.Петрова

Сообщается о первом наблюдении зависимости формы частотного распределения плотности колебательных состояний (ПКС) от состава стекла в пределах одной стеклообразной системы.

В опубликованных в последнее время работах, приведены различные зависимости поведения ПКС в стеклах. Из экспериментов по рассеянию нейтронов и измерению удельной теплоемкости для стеклообразного SiO_2 , обнаружены избыточные, по сравнению с дебаевским законом, колебательные состояния в области 0,3–4 ТГц¹. Наряду с этим, в² методом комбинационного рассеяния света (КРС) для халькогенидных стекол подтверждается отмеченный ранее дебаевский закон $g(\omega) \sim \omega^2$ поведения ПКС в этом же диапазоне энергий. В то же время, авторы³ на основании аналогичных экспериментов пришли к выводу о существовании универсальной формы поведения ПКС для всех стеклообразных систем, независимо от их химического состава.

Теоретическое выражение для описания формы интенсивности $I(\omega)$ КРС в аморфных системах было получено в⁴. Для стоксовой части спектра следует $C(\omega)g(\omega) = I(\omega) / \{ \omega \{ n(\omega) + 1 \} \}$, где $C(\omega)$ – квадрат матричного элемента взаимодействия возбуждающего фотона с колебательными состояниями, $g(\omega)$ – ПКС, $n(\omega)$ – функция распределения Бозе–Эйнштейна. В⁵ на основании температурных исследований стеклообразной B_2O_3 пришли к выводу, что $C(\omega) \sim \omega$. Этот же результат получен в⁶ уже для разных стекол в области 0,5–2,4 ТГц и зависимость $C(\omega) \sim \omega^2$ в области меньших частот, что позволяет получить $g(\omega)$ из эксперимента по КРС.

Нами были исследованы низкочастотные спектры КРС стекол состава $(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,7}(\text{Cs}_2\text{O})_x(\text{Li}_2\text{O})_{0,3-x}$, где x мол.%. Эта система интересна тем, что при неизменном мольном составе, в ней обеспечивается непрерывная замена ионов одного размера и массы Li^+ на ион большего размера и

массы Cs^+ . Измерения проведены при температуре 293 К, по стандартной методике в геометрии 90° . На рис. 1 представлены приведенные интенсивности деполаризованных спектров КРС. В области частот $15\text{--}70\text{ см}^{-1}$ коэффициент деполаризации $I_{hv}/I_{hh} = 0,48 \pm 0,03$ для всех стекол. Характерной особенностью спектров является изменение положения максимума и формы полосы при изменении относительных концентраций щелочных ионов. Анализ контуров полос показывает, что в однощелочных стеклах эти полосы имеют одинаковую форму. Для стекол $s_x \leq 0,05$ из рис. 1а видно, что в области частот $60\text{--}150\text{ см}^{-1}$ кривые совпадают, а в области частот $15\text{--}50\text{ см}^{-1}$ появляется компонента, интенсивность которой увеличивается с ростом x . Для стекол $s_x \geq 0,06$ эта компонента становится доминирующей в формировании максимума всей полосы, но сохраняется и компонента в области $60\text{--}150\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой уменьшается при $x \rightarrow 0,3$ (рис. 1б). Отсюда следует вывод о том, что ПКС в трехкомпонентной системе зависит от относительных концентраций щелочных ионов. Аналогичные результаты наблюдались нами для $\text{Rb} : \text{Li}$ катионной пары.

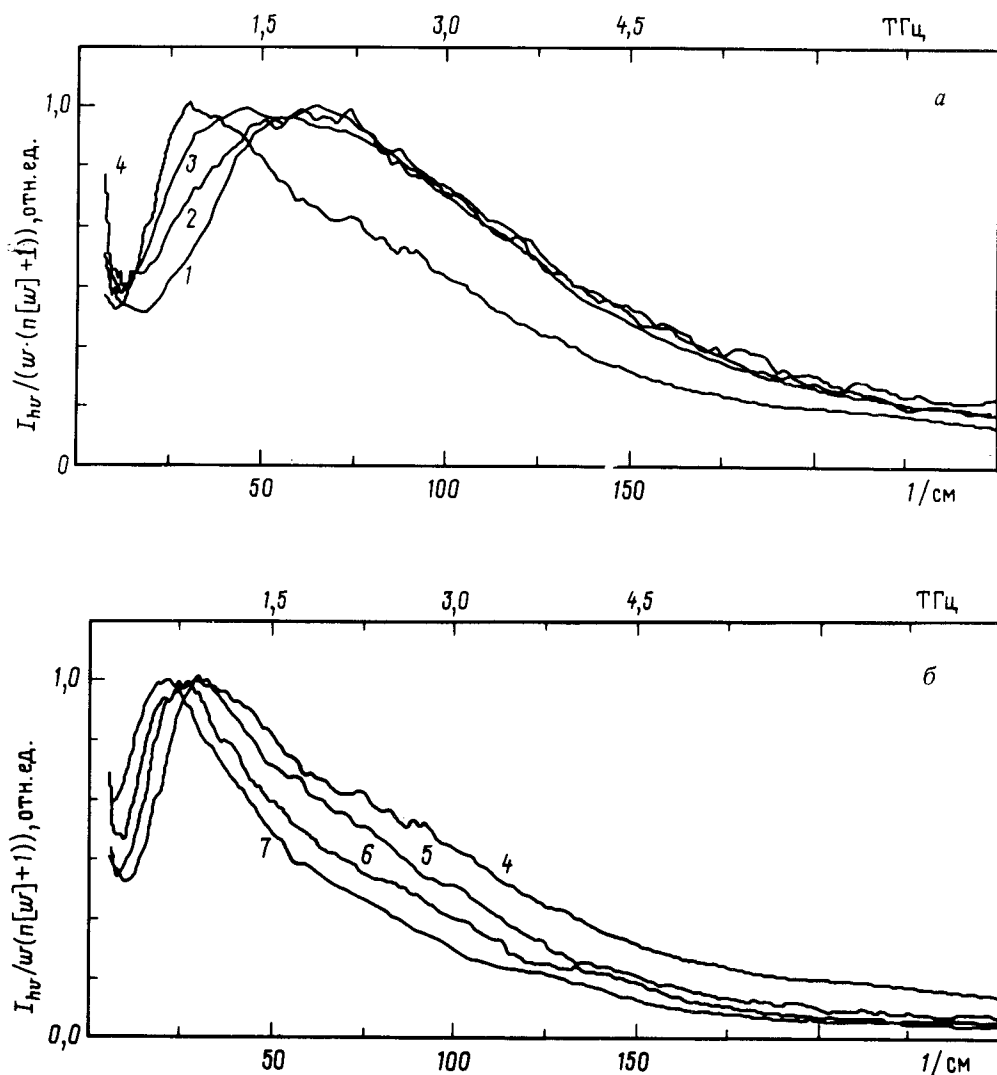


Рис. 1. а – Низкочастотные деполаризованные колебательные спектры стеклообразной системы $(\text{B}_2\text{O}_3)_0,7(\text{Cs}_2\text{O})_x(\text{Li}_2\text{O})_{0,3-x}$, где $(x - \text{мол.}\%)$ 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,02$; 3 – $x = 0,04$; 4 – $x = 0,08$; б – 4 – $x = 0,08$, 5 – $x = 0,15$, 6 – $x = 0,22$, 7 – $x = 0,30$

В рассматриваемых стеклах щелочные катионы располагаются в полостях каркаса из боркислородных (В—О) структурных единиц: 3-х и 4-х координированных атомов В в окружении мостиковых и немостиковых атомов кислорода (NBOs) ^{7,8}. Ионы Cs⁺ могут находиться внутри В—О-группировок большего размера, т.к. его объем приблизительно в 14 раз больше, чем объем Li⁺. Более крупные щелочные ионы Cs⁺ имеют тенденцию разрушать В—О-сетку и это ведет к увеличению числа NBOs, значительно менее плотно упакованному окружению, чем окружение ионов Li⁺. Если учесть, что щелочные катионы распределены случайным образом, то в области малых концентраций одного из ионов, трехкомпонентную систему можно представить, состоящей из двух видов структурных группировок, содержащих соответствующий щелочной ион. Такие структурные группировки известны для однощелочных систем в области определенных концентраций модификатора ^{7,8}. Каждая из них будет определять свой вклад в ПКС, в связи с чем, возникает предположение об аддитивности спектрального контура КРС для трехкомпонентной системы. Поэтому было предпринято разложение экспериментального контура на компоненты, соответствующие однощелочным системам (рис. 2).

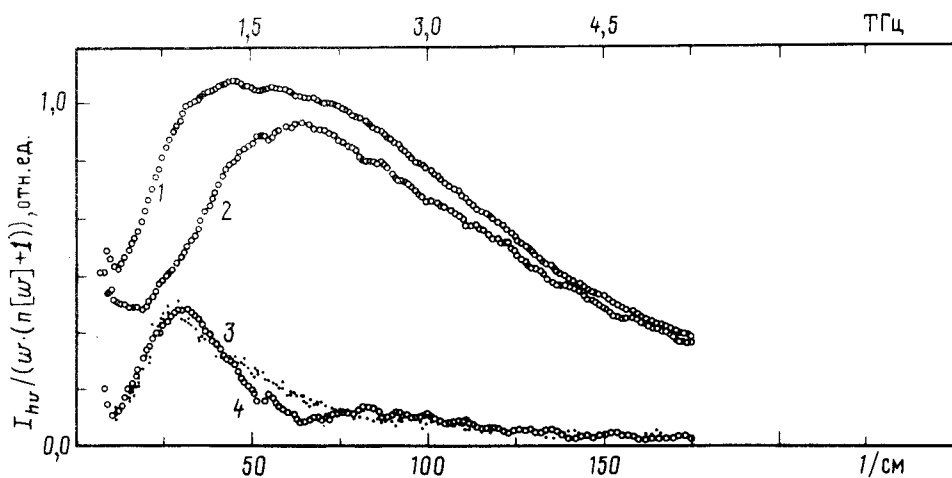


Рис. 2. Разложение колебательного контура трехкомпонентного стекла на составляющие, соответствующих однощелочных стекол: 1 — $x = 0,04$, 2 — $x = 0$, 4 — разность (1-2), 3 — $\text{Cs}_2\text{O}_{0,04} : (\text{B}_2\text{O}_3)_{0,96}$

Компонента, оставшаяся после вычитания "литиевого" контура, имеет форму близкую к контуру полосы КРС в однощелочной системе. Положение ее максимума и значение полуширины равны соответствующим значениям в спектре для однощелочного цезий-боратого стекла. Такое разложение возможно для малых $0,01 \leq x \leq 0,06$. В области равных концентраций щелочных катионов известно существование полищелочного эффекта (уменьшение ионной подвижности). Этот эффект обусловлен появлением структурных группировок, отсутствующих в однощелочных системах, и вызванных ⁹ взаимодействием разноименных щелочных ионов. Можно предположить, что такие структурные группировки также вносят вклад в колебательные состояния, наряду со структурными группировками, характерными для однощелочных систем. Поэтому в области $x \approx 0,15$ разложение спектра на компоненты не представляется однозначным. В случае $x \rightarrow 0,3$ необходим дополнительный учет вклада колебания Cs—O с максимумом в области 100 см^{-1} ¹⁰.

Приведенные результаты показывают, что ПКС в двухщелочных боратных стеклах определяется относительной концентрацией щелочных катионов, отражает существование различных типов структурных группировок и при малых концентрациях одного из катионов является аддитивной функцией ПКС однощелочных систем.

Авторы благодарят Новикова В.Н. за полезную дискуссию.

Литература

1. *Buchenau U. et al.* Phys. Rev. B, 1986, 57, 757.
2. *Nemanich R.J.* J. Non-Cryst. Sol., 1983, 59–60, 851.
3. *Землянов М.Г. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1989, 49, 521.
4. *Shuker R., Gammon R.W.* Phys. Rev. Lett., 1970, 25, 222.
5. *Guha S., Wabafen G.E.* J. Chem. Phys., 1984, 80, 3807.
6. *Malinovsky V.K. et al.* Europhys. Lett., 1990, 11, 43.
7. *Lorösch J. et al.* J. Non-Cryst. Sol., 1984, 69, 1.
8. *Sorpe W.J. et al.* J. Non-Cryst. Sol., 1987, 93, 142.
9. *Sorpe W.J. et al.* J. Non-Cryst. Sol., 1988, 104, 22.
10. *Exarhos G.J., Risen W.M.* Jr. Sol. St. Commun., 1972, 11, 755.

Московский физико-технический институт
Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева

Поступила в редакцию
23 мая 1990 г.