

УДК 541.64

**НАНОСТРУКТУРА ТЕЛЛУРИТНО-ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ**

А. И. Исаков, С. П. Кузнецов, И. В. Мешков, А. Д. Перекрестенко

*Впервые с помощью очень холодных нейтронов (ОХН) исследована наноструктура двухфазной системы  $(TeO_2)_{1-x} - (P_2O_5)_x$ . Определены характерные размеры и объемная доля наноструктуры. Сделано предположение о том, что обнаруженная наноструктура определяется кластерной природой стеклообразного состояния.*

Для описания структуры стекол нет однозначной общепринятой теории, как в случае кристаллического состояния вещества. Это обстоятельство стимулирует исследования наноструктуры стекла.

В настоящей работе с помощью метода пропускания ОХН (энергия  $E \sim 10^{-4} - 10^{-7}$  эВ, скорость  $v \sim 10^2 - 10^1$  м/с) через образец на времяпролетном спектрометре ОХН была исследована наноструктура теллуритно-фосфатных стекол, относящихся к разряду тяжелых флинтгов. Система  $(TeO_2)_{1-x} - (P_2O_5)_x$  интересна как основа для получения высокопреломляющих стекол ( $n = 1,97 - 2,20$ ) с более высоким пропусканием в ультрафиолетовой области по сравнению с другими теллуритными системами. Область стеклообразования находится в пределах  $0,002 < x < 0,258$ . Существование стабильной и метастабильной несмешиваемости отражено на диаграмме равновесия (рис. 1) наличием купола ликвации [1]. Критические температура  $T_c$  и концентрация  $x_c$ , соответствующие вершине бинодальной кривой, равны соответственно  $495^\circ C$  и  $0,22$ . Температура стеклования  $T_v \approx 300^\circ C$ .

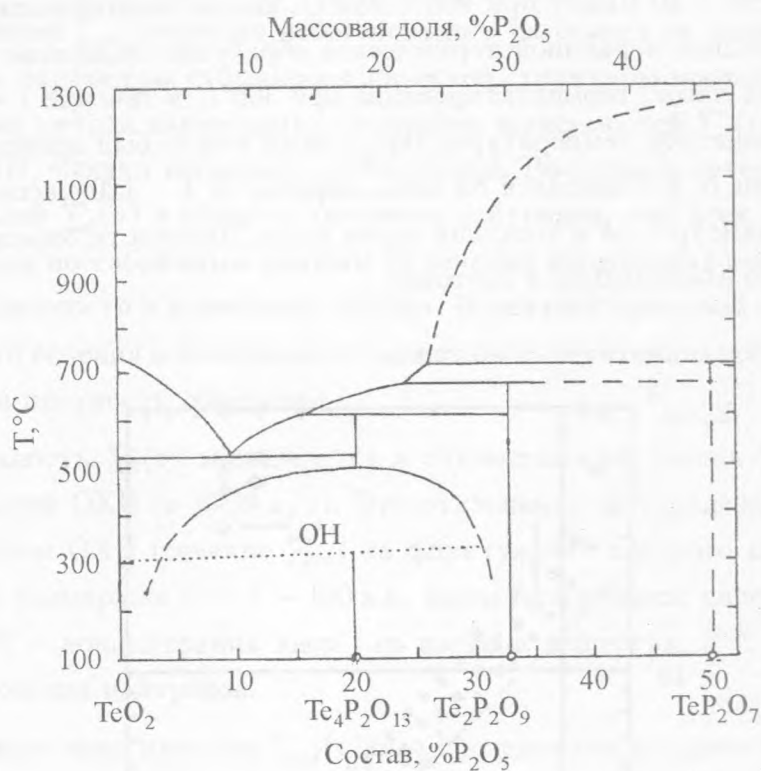


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояний системы  $(TeO_2)_{1-x} - (P_2O_5)_x$ . OH – область несмешиваемости внутри бинадальной кривой; ... – граница стеклования системы.

Т а б л и ц а 1

Параметры образцов теллуритно-фосфатных стекол

N образца	x	Вторичная обработка	$\Sigma_c$ , 1/см	$\Sigma_t^{th}$ , 1/см	$\varphi_1$ , %	l, нм	$\varphi$ , %
1	0,10		0,083	0,080	17	4,9	0,6
2	0,10	375°C 83 ч.	0,083	0,079	17	5,6	0,6
3	0,20		0,076	0,068	35	3,6	4,4
4	0,20	375°C 120 ч.	0,076	0,068	35	4,3	1,4
5	0,25		0,060	0,056	76	3,3	1,8

Для исследований были изготовлены пять образцов, различающихся по составу и способу тепловой обработки. Характеристики этих стекол приведены в таблице 1. Со-

держание  $P_2O_5$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,25$ ) соответствует области стеклования системы. Плавка продолжалась 20 – 30 минут при  $900 - 950^\circ C$ . После гомогенизации и формования расплавы подвергались первичной термической обработке: задержка охлаждения при  $425^\circ C$  в течение 48 часов, термостатирование при  $360^\circ C$  в течение 1 часа и медленное охлаждение до комнатной температуры. Вторичный отжиг был проведен в термостате при  $375^\circ C$ : образец N 2 отжигался 83 часа, образец N 4 – 120 часов. Изготовленные образцы имели диаметр 5 см и толщину около 2 мм. Плотности определялись методом гидростатического взвешивания в ацетоне.

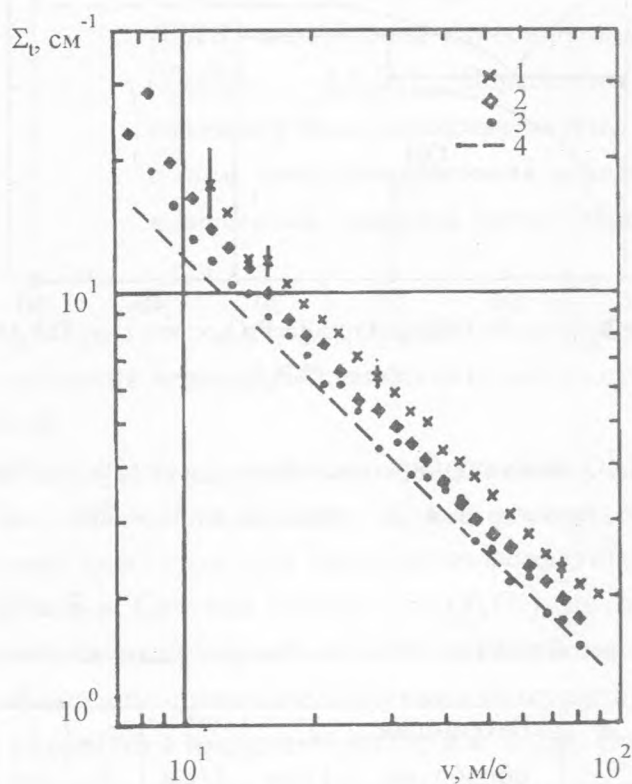


Рис. 2. Зависимости полных макроскопических сечений взаимодействия ОХН  $\Sigma_t$  с  $(TeO_2)_{1-x} - (P_2O_5)_x$  от скорости  $v$  нейтронов для образцов N 2 (1), N 1 (2), N 5 (3) и  $\Sigma \sim v^{-1}$  (4).

На рис. 2 представлены зависимости от скорости  $v$  полных сечений взаимодействия нейтронов со стеклами  $\Sigma_t$ , измеренные при комнатной температуре. Используемая методика обработки результатов эксперимента [2] позволяет выделить из  $\Sigma_t$

парциальные сечения различных взаимодействий (ядерного захвата  $\Sigma_c$ , неупругого когерентного рассеяния  $\Sigma_{ie}$ , упругого некогерентного рассеяния на наноструктуре  $\Sigma_{es}$  и др.) и определить параметры субмикроскопической структуры исследуемого вещества. Анализ с помощью метода наименьших квадратов зависимостей  $\Sigma_t(v)$ , полученных на спектрометре ОХН, выявил несколько особенностей. Во-первых, сечения  $\Sigma_t^{th}$ , полученные экстраполяцией  $\Sigma_t(v)$  в область тепловых нейтронов, для всех стекол оказались ниже рассчитанных по табличным данным [3] сечений поглощения нейтронов  $\Sigma_c$  с учетом измеренной плотности и известного состава. Вероятной причиной систематического занижения полного сечения в эксперименте может быть неучтенная погрешность в определении состава и плотности образцов.

Другая особенность  $\Sigma_t(v)$  заключается в отклонении от закона  $\Sigma \sim 1/v$  в области малых скоростей ОХН ( $v \leq 50$  м/с). Это отклонение обусловлено упругим некогерентным рассеянием ОХН (сечение  $\Sigma_{es}$ ) на флуктуациях ядерного потенциала среды  $\Delta U \sim \sum N_i b_i^{coh}$  с размерами  $l \sim 1 - 100$  нм, характеризующих наноструктуру вещества [2]. Здесь  $N_i$  – концентрация ядер  $i$ -го изотопа вещества,  $b_i^{coh}$  – его амплитуда когерентного рассеяния нейтронов.

По рассчитанным зависимостям  $\Sigma_{es}(v)$  был проведен анализ наноструктуры с помощью монодисперсных моделей рассеивателей различных форм [4] и полидисперсных моделей, учитывающих распределения рассеивателей по размерам [5]. Монодисперсные модели (сферические рассеиватели, цилиндры, диски и рассеиватели, описываемые пуассоновским коррелятором) дали результаты, более близкие к эксперименту, чем полидисперсные модели. После сравнения расчетов по критерию  $\chi^2$  предпочтение было отдано модели пуассоновского коррелятора. В таблице 1 приведены полученные параметры рассеивателей: эффективный размер  $l$  и объемная доля  $\varphi$ . Можно отметить корреляцию между  $l$  и характером термообработки. После вторичного отжига размер  $l$  увеличивается приблизительно на 15%. Это могло бы быть связано с тем, что при первичном отжиге уже сформировалась субмикроскопическая структура стекол, которая при вторичном отжиге лишь несколько укрупнилась. При этом объемная доля  $\varphi$  сохраняется в образце с  $x = 0,10$  и уменьшается в 3 раза при  $x = 0,20$ . Как известно из литературы [6], после тепловой обработки стекол при описанных выше режимах нуклеационная стадия фазового распада, и тем более спинодальная, завершается полностью. Поэтому маловероятна связь рассеяния ОХН с фазовыми флуктуациями в стеклах.

В таблице приведены объемные доли  $\varphi_1$  одной из фаз стекла в метастабильном состоянии, рассчитанные по правилу "рычага" [7]. Видно расхождение  $\varphi_1$  с оценками

объемных долей рассеивателей  $\varphi$ , что также свидетельствует о нефазовой природе рассеивателей. Следует отметить, что фазовое расслоение в теллуритно-фосфатных стеклах при тепловой обработке образцов должно привести к образованию "капель" с размерами  $\geq 10^3$  нм [7], к которым ОХН нечувствительны.

Приведенные аргументы свидетельствуют о том, что рассеивают ОХН не фазовые образования в стеклах, а скорее всего флуктуации плотности, характерные для стеклообразного состояния как кластерной системы [5]. Однако в этом случае трудно вычислить концентрацию рассеивателей, поскольку из литературы неизвестен перепад рассеивающего ядерного потенциала  $\Delta U$ , на котором происходит рассеяние нейтронов. При этом следует отметить, что характерный размер рассеивателей  $l$  не зависит от  $\Delta U$  [2].

Для более детального обсуждения результатов требуется прояснить детали субструктуры стеклообразного состояния, исходя из которых можно было бы точнее оценить флуктуации ядерного потенциала, и рассчитать концентрацию рассеивателей.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. В. Антонову за обсуждение постановки задачи, И. Герасимовой за предоставленные образцы, Ю. А. Лапушкину за помощь в проведении измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Нейтронные исследования вещества".

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kozhukharov V. S., Marinov M. R., Pavlov J. N. *J. of Mater. Sci.*, **13**, 995 (1978).
- [2] Антонов А. В., Исаков А. И., Кузнецов С. П. и др. *ФТТ*, **26**, 1585 (1984).
- [3] Mughabghab S. F., Divadeenam M., Holden W. E. *Neutron cross sections*. N. Y.: Academic Press, 1981.
- [4] Антонов А. В., Исаков А. И., Мешков И. В. и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, N 10, 48 (1985).
- [5] Исаков А. И., Кузнецов С. П., Мешков И. В. и др. *Препринт ФИАН N 55*, М., 1992.
- [6] Мазурин О. В. *Стеклование*. Л., Наука, 1986.

- [7] Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л., Наука, 1991.
- [8] Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П. УФН, **163**, 119 (1993).

Поступила в редакцию 15 января 1998 г.