

Изучение аморфных состояний SiO₂ методом комбинационного рассеяния света

© В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, Н.В. Суровцев, А.П. Шебанин*

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

*Институт геологии и геофизики Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: malinovsky@iae.nsk.su

(Поступила в Редакцию 18 июня 1999 г.)

Методом комбинационного рассеяния света изучены образцы стеклообразного SiO₂, подвергнутые облучению быстрыми нейтронами с дозой от $5 \cdot 10^{17}$ до $2.2 \cdot 10^{20}$ на см². Показано, что позиция максимума низкочастотного спектра комбинационного рассеяния (бозонный пик) сдвигается с увеличением дозы, а размер среднего порядка уменьшается с 25 Å для исходного стекла до 19 Å для образца с предельной дозой облучения. Обнаружено, что интенсивность быстрой релаксации, найденная из анализа низкочастотной части спектров, линейно коррелирует с удельным объемом исследованных образцов.

Известно, что под действием облучения стеклообразный SiO₂ испытывает переход в одно из аморфных состояний, которое называется метамиктной фазой. Метамиктная фаза привлекает пристальное внимание исследователей, занятых изучением фундаментальных свойств стеклообразных систем. Известно, что в стеклах и жидкостях существуют фрагменты нанометрового масштаба, совпадающие с элементами локальной структуры кристаллов-прародителей. В SiO₂ такими элементами являются замкнутые конфигурации кремний-кислородных тетраэдров. Как происходит изменение типа локальной структуры под внешним воздействием — важный вопрос физики твердого тела. Изучение материалов, обладающих одинаковым химическим составом и соответственно одинаковым ближним порядком, но различающихся по физическим свойствам, открывает возможности для критической проверки многих теоретических и модельных подходов к описанию аморфного состояния твердых тел.

В настоящей работе проведено исследование спектров комбинационного рассеяния света аморфного SiO₂ в стеклообразной и метамиктной фазе. Особое внимание уделено низкочастотным спектрам рассеяния, которые, как обсуждается далее, дают важную информацию о динамике аморфного материала на нанометровой пространственной шкале.

Комбинационное рассеяние света (КРС) является одним из наиболее эффективных методов изучения структуры и динамики материалов. Традиционно КРС используется для анализа спектров оптических колебаний кристаллов или их аналога — валентных колебаний в случае неупорядоченных конденсированных сред. Характерная особенность стекол и других аморфных материалов — появление в низкочастотном спектре широкой моды с максимумом в районе $10\text{--}100\text{ см}^{-1}$, получившей название бозонного пика (БП). Появление БП в случае аморфных материалов связано с избыточной плотностью квазилокальных акустических колебаний соответствующего

частотного диапазона, которое возникает из-за отсутствия дальнего порядка в этих материалах и нарушения трансляционной симметрии.

Частота максимума БК связана с характерным размером в материале, на котором он не может больше рассматриваться как однородная среда. Радиус корреляции физических параметров материала на этих масштабах получил название размера среднего порядка. Численная оценка характерного размера среднего порядка из экспериментальных данных дает величины в районе $1\text{--}5\text{ nm}$. В настоящее время имеется большое количество экспериментального материала, свидетельствующего о важной роли среднего порядка в описании поведения аморфных материалов.

1. Эксперимент и основные результаты

В настоящей работе использованы образцы, которые были приготовлены и исследованы другими экспериментальными методиками в работах [1,2]. Образцы являются кварцевым стеклом марки КИ с содержанием случайных примесей $10^{-3}\text{--}10^{-1}\text{ wt.}\%$. Образцы подвергались облучению быстрыми нейтронами, доза облучения указана в таблице. Изменение аморфного состояния сопровождается изменением плотности аморфного SiO₂; плотность использованных в настоящей работе образцов, измеренная в работе [2], также указана в таблице.

Параметры образцов SiO₂, использованных в КРС-эксперименте и найденная позиция бозонного пика

Образец	Доза, f.n./cm ²	Плотность, g/cm ³	Позиция БП, см ⁻¹
КИ0	—	2.206	51
КИ1	$5 \cdot 10^{17}$	2.226	53
КИ2	$5 \cdot 10^{18}$	2.265	63
КИ3	$2.2 \cdot 10^{20}$	2.265	70

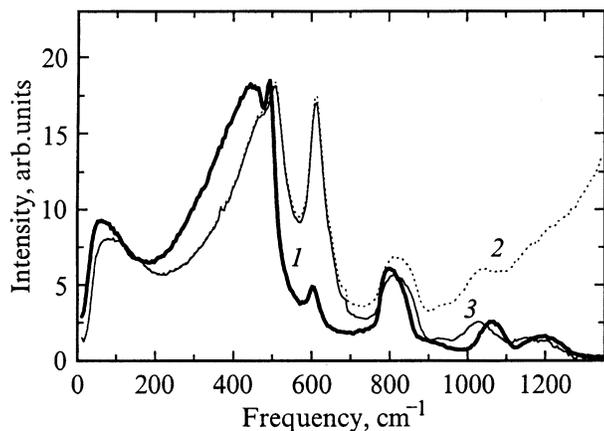


Рис. 1. Поляризованные спектры стеклообразного (1) и метамиктного (2) образцов SiO_2 . 3 — спектр метамиктного образца с вычтенным вкладом люминесценции.

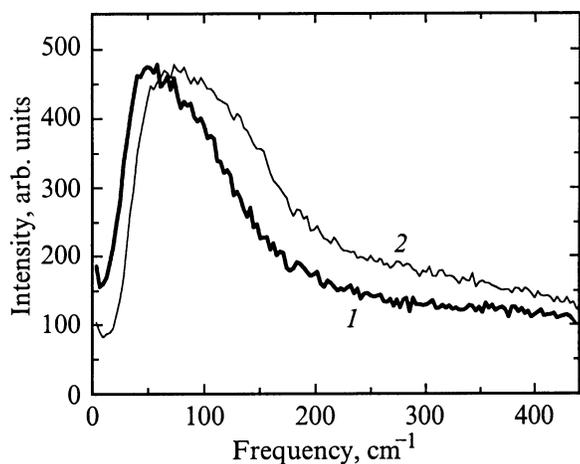


Рис. 2. Деполяризованные спектры стеклообразного (1) и метамиктного (2) образцов SiO_2 .

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света проводилась на спектрометре U1000 с использованием в качестве возбуждения линии 458 nm аргонового лазера. Все спектры были сняты в 90° -й схеме рассеяния. Спектральная ширина щелей составляла 2 cm^{-1} . Поляризованные спектры измерялись в диапазоне $5\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$, а спектры с поворотом поляризации были измерены в частотном диапазоне $5\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$.

Спектр поляризованного КРС в образце с максимальной дозой облучения (обозначенный КИЗ в таблице) показан на рис. 1 (кривая 2). На представленном графике виден вклад люминесценции, который начинает полностью доминировать в спектре на частотах выше 900 cm^{-1} . Кривая 3 на этом рисунке представляет спектр КИЗ с вычтенным вкладом люминесценции. Для процедуры вычитания экспериментальный спектр на частотах $1300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ аппроксимировался крылом гауссовского контура, а затем производилось вычитание найденного

контура из экспериментальной кривой. Существенным результатом, полученным из анализа найденного таким образом спектра, является заключение о том, что вклад люминесценции пренебрежим на частотах ниже 500 cm^{-1} и не может повлиять на форму низкочастотных спектров. Кривая 1 на рис. 1 соответствует образцу исходного кварцевого стекла (КИО). Для дальнейшего анализа нам понадобится относительная интенсивность спектров КРС облученного и необлученного образцов. Такая нормировка спектров может быть произведена по линии КРС $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$, соответствующей угловым колебаниям O–Si–O. Очевидно, что количество этих колебаний и их интегральный вклад в неупругое рассеяние света должны остаться неизменными для обеих фаз. Поэтому мы использовали нормировку спектров по интегральной интенсивности линии $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1).

Рис. 2 представляет низкочастотные спектры КРС образцов КИО и КИЗ, измеренные с поворотом поляризации. Деполяризованные спектры позволяют избежать вклада валентных колебательных мод, который присутствует в поляризованных спектрах на частотах выше 100 cm^{-1} (рис. 1). Из рис. 2 (кривая 2) видно, что спектр образца, облученного максимальной дозой, сильно смещен по сравнению со спектром исходного материала (кривая 1) [3]. Максимумы в районе 50 и 70 cm^{-1} соответствуют БП. На частотах ниже 100 cm^{-1} низкочастотные поляризованные спектры КРС имеют такую же спектральную форму, как и изображенные на рис. 2, что соответствует известному результату — коэффициент деполяризации БП не зависит от частоты.

2. Обсуждение

2.1. Валентные моды. На рис. 1 видно, что переход в метамиктную фазу сопровождается возрастанием интенсивности линий $D1$ и $D2$, имеющих частоту 495 и 605 cm^{-1} соответственно. Согласно последним исследованиям природы этих пиков, они соответствуют колебаниям четырех- и трехчленных кольцевых структур соответственно [4,5]. Из спектров следует, что концентрация колец, содержащих три или четыре фрагмента SiO_2 , увеличивается под действием облучения быстрыми нейтронами. Увеличение числа трехчленных колец под действием облучения быстрыми нейтронами ранее наблюдалось в [6].

2.2. Бозонный пик. Ранее в работе [7] экспериментально было показано, что стекла имеют универсальную форму низкочастотного спектра, т.е. спектры БП, нормированные на частоту и интенсивность максимума спектра, совпадают. В работе [8] было показано, что БП в области максимума может быть хорошо описан лог-нормальной функцией распределения. В то же время в работе [9] было продемонстрировано, что низкочастотные спектры аморфного кремния имеют форму БП, отличную от универсальной. Был

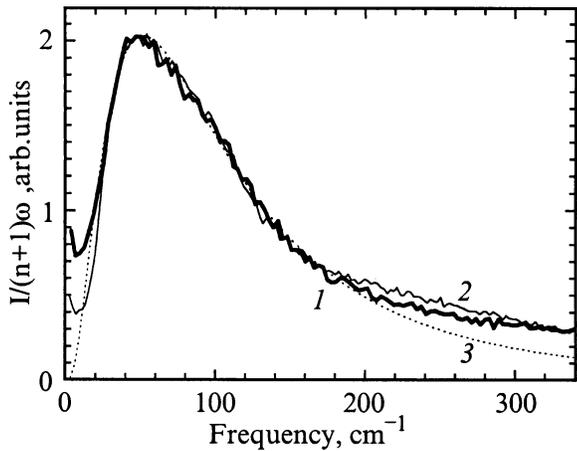


Рис. 3. Нормированные на максимум БП низкочастотные спектры стеклообразного (1) и метамиктного (2) образцов SiO_2 . 3 — лог-нормальное распределение с максимумом на частоте 51 cm^{-1} .

сделан вывод о том, что форма БП, которая различна для стекол и нестеклообразных аморфных тел, отражает внутреннее “устройство” аморфного тела. Метамиктная фаза, строго говоря, не является стеклом по способу приготовления — последние получают охлаждением расплава [10]. Поэтому у нее можно было бы ожидать спектральную форму БП, отличающуюся от универсальной формы для стеклообразных тел. Для сравнения форм БП низкочастотный спектр метамиктной фазы был нормирован по частоте на позицию максимума необлученного образца (рис. 3). Из рис. 3 видно, что форма спектров у кварцевого стекла и метамиктной фазы совпадает. Спектры стекол с промежуточными дозами облучения (КИ1, КИ2) также имеют спектральную форму БП, совпадающую со спектром кварцевого стекла. Отметим, что на рис. 3 использованы приведенные спектры, т.е. поделенные на $(n + 1)\omega$, где n — бозевский фактор. Мы использовали такую нормировку, чтобы сравнить экспериментальный спектр со спектральной формой, которая предсказывается лог-нормальным распределением для такой нормировки. Для сравнения на рис. 3 приведено лог-нормальное распределение с максимумом на частоте 51 cm^{-1} . Из совпадения спектральных форм БП в облученном и необлученном образцах SiO_2 можно сделать важный вывод о “стеклоподобности” метамиктной фазы на нанометровом масштабе.

Позиции БП в исследованных в настоящей работе образцах кварцевого стекла, облученных быстрыми нейтронами, приведены в таблице. Обращает на себя внимание сильная немонотонность зависимости позиции БП от плотности материала. Это важный момент, так как позиция БП связана с радиусом среднего порядка, величина которого пропорциональна отношению скорости звука к частоте БП. В простейшем приближении размер

среднего порядка R определяется выражением [11]

$$R = S \frac{v}{\omega_0 c}, \quad (1)$$

где ω_0 — частота БП в cm^{-1} , c — скорость света, S — фактор порядка единицы, зависящий от формы кластера ($S = 0.8$ для сферы), v — дебаевская скорость, определяемая выражением

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}, \quad (2)$$

где v_L и v_T — поперечная и продольная скорости звука. Скорости звука для кварцевого стекла и метамиктной фазы могут быть взяты, например, из работы [12], где скорости звука в гигагерцевом диапазоне были найдены из эксперимента по рассеянию света Мандельштама–Бриллюэна: $v_L = 5.97$ и $v_T = 3.78 \text{ km/s}$ для чистого кварцевого стекла, $v_L = 6.16$ и $v_T = 3.89 \text{ km/s}$ для метамиктной фазы. Измерения скоростей звука в нашем образце КИ0, сделанные в радиодиапазоне, дали такие же результаты, как в работе [12] с точностью 1%. Таким образом, с помощью формулы (1), зная позиции максимума БП и скорости звука, можно оценить характерный размер среднего порядка. Для оценки размера среднего порядка в образцах КИ0 и КИ3 (с максимальной дозой облучения) были использованы значения скоростей звука из работы [12], для образцов с промежуточными дозами облучения использована линейная аппроксимация скоростей звука как функция плотности. Отметим, что ввиду очень малого относительного изменения скорости звука ($< 3.5\%$) в процессе метамиктизации по сравнению с изменением позиции бозонного пика (до 37%) точность этой аппроксимации не может существенно исказить сделанных выводов. Нами получена следующая оценка для размера среднего порядка в образцах: КИ0 — 25 \AA , КИ1 — 24 \AA , КИ2 — 21 \AA , КИ3 — 18 \AA . Таким образом, размер среднего порядка заметно уменьшается при переходе от стеклообразной к метамиктной фазе диоксида кремния.

Немонотонность зависимости позиции максимума БП от плотности материала отражается в немонотонности подобной зависимости параметра среднего порядка R . Например, позиция БП и соответствующий размер среднего порядка в образцах КИ2 и КИ3 существенно различны, в то время как их плотность одинакова. Причина этого “парадокса” может быть понята, если рассмотреть график зависимости плотности кварцевого стекла, облученного быстрыми нейтронами, от дозы облучения. Рис. 4 представляет эту зависимость для образцов, использованных в нашем эксперименте (темные кружки), совместно с данными по образцу, приготовленному в одном эксперименте с нашими, но не использованном в настоящей работе (светлый кружок). Сплошная линия на рис. 4 взята из графика аналогичной зависимости, приведенной в обзоре [13]. Из рис. 4 видно, что плотность материала также испытывает немонотонное

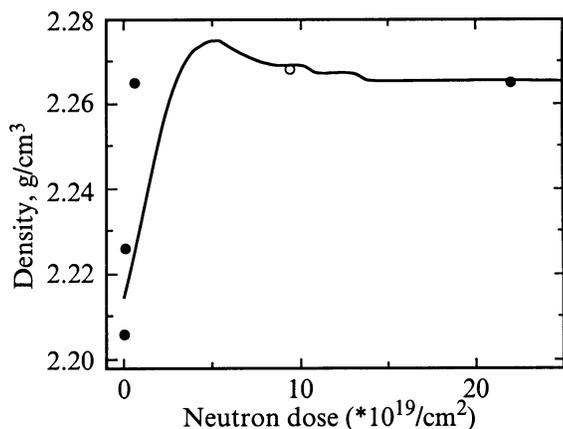


Рис. 4. Зависимость плотности образцов от дозы облучения быстрыми нейтронами (кружки); сплошная линия взята из работы [13] для сравнения.

поведение относительно дозы облучения. Некоторое смещение данных по плотности для наших образцов относительно сплошной кривой на рис. 4 может быть связано с различной энергией нейтронов, использованных в двух экспериментах. Само же метамиктное состояние, как известно (например, [13]), не зависит от энергии нейтронов. Очевидно, что состояния с одинаковой плотностью, но находящиеся по разную сторону от максимума на рис. 4, должны быть различны, так как одно из них при продолжающемся облучении изменяет свою структуру, а другое — нет. Таким образом, различие в позиции БП для образцов КИ2 и КИ3 отражает физически различную структуру для этих образцов на нанометровом масштабе, несмотря на одинаковую плотность.

Интересно отметить очень близкие значения позиции БП для образцов КИ0 и КИ1, несмотря на существенную разницу в плотности. Характер релаксации плотности образца КИ1 в работе [2] привел авторов [2] к выводу, что малая доза облучения инициировала в этом образце преимущественно радиационные дефекты, не переводя существенной части материала в метамиктное состояние. Авторы [2] сделали предположение о том, что, возможно, возникновение собственно метамиктного состояния требует некоторой критической концентрации дефектов [14]. Результаты исследования низкочастотного КРС также косвенно поддерживают это предположение.

2.3. Квазиупругое рассеяние света. Термин квазиупругое рассеяние света (КУРС) применяется к низкочастотной части спектров КРС в стеклах ($< 20 \text{ cm}^{-1}$), которая имеет аномальную температурную зависимость. В то время как колебательные спектры КРС следуют зависимости $n(\omega) + 1$ для стоксовой компоненты или $n(\omega)$ для антистоксовой, квазиупругий вклад при росте температуры увеличивает свою интенсивность значительно быстрее [15]. Считается, что причиной КУРС является релаксационное движение в стеклах, интенсивность которого увеличивается с ростом

температуры (так называемая "быстрая" релаксация). В настоящее время не существует общепринятого теоретического описания быстрой релаксации и ее проявления в низкочастотном КРС. Модификация стеклообразного SiO_2 радиацией дает интересную возможность сравнить характеристики КУРС в двух различающихся веществах, но с одинаковым химическим составом и при одной температуре, что сильно облегчает теоретическую интерпретацию.

Действительно, сравнение интенсивности на низких частотах, $< 20 \text{ cm}^{-1}$, демонстрирует существенное различие в образцах с разной дозой облучения (рис. 2 и 3). Рис. 5 представляет приведенные низкочастотные спектры из рис. 3 в необлученном образце и образце с максимальной дозой облучения в логарифмическом масштабе, где различия в спектрах на низких частотах видны особенно отчетливо. Интегральный релаксационный вклад в низкочастотные спектры может быть охарактеризован величиной δ , являющейся отношением интегрального релаксационного вклада к интегральному колебательному [16]. Для полного анализа релаксационного вклада в низкочастотные спектры необходимо как исследование КРС при очень малых температурах ($< 10 \text{ K}$), так и при очень малых частотах (до 0.1 cm^{-1}) [17]. Однако амплитуда релаксационного спектра может быть оценена из интенсивности приведенного спектра на достаточно низких частотах [18]. Относительное изменение δ в двух стеклах может быть оценено, если сравнить интенсивности на одной и той же достаточно низкой частоте в приведенных спектрах, нормированных на позицию максимума и его значение (как сделано на рис. 5). Такая оценка использует тот экспериментальный факт, что ширина КУРС спектра пропорциональна позиции максимума БП [19].

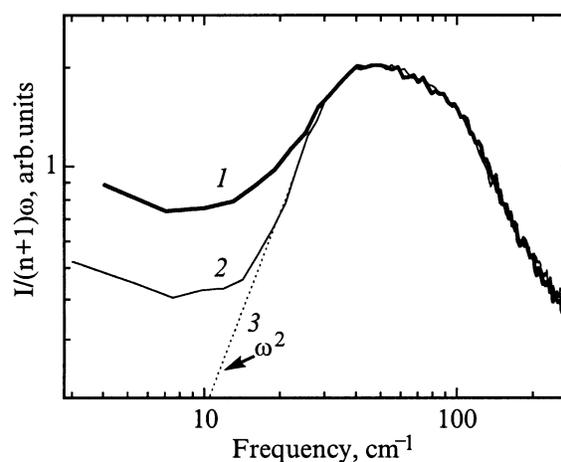


Рис. 5. Нормированные на максимум бозонного пика низкочастотные спектры стеклообразного (1) и метамиктного (2) образцов SiO_2 в двойном логарифмическом масштабе. Пунктирная линия 3 — аппроксимация квадратичным степенным поведением на низких частотах.

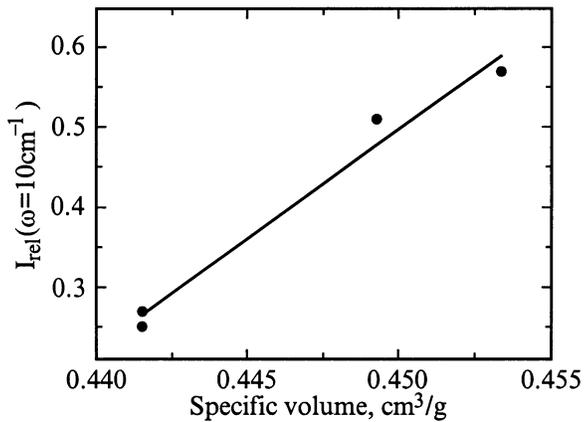


Рис. 6. Релаксационный вклад в низкочастотный спектр КРС на частоте 10 cm^{-1} в зависимости от удельной плотности образцов. Сплошная линия соответствует линейной подгонке.

Наши экспериментальные данные позволяют провести такую оценку для частот около 10 cm^{-1} , которые могут рассматриваться как достаточно низкие по сравнению с позицией БП и не искаженные паразитным вкладом от инструментального крыла упругой линии. Для аккуратной оценки КУРС необходимо вычесть колебательный вклад на указанных частотах. Для этого приведенный спектр аппроксимировался степенным поведением ω^2 , что соответствует приближению затухающих плоских волн, которое предполагается справедливым для частот существенно ниже максимума бозонного пика [18]. Такая частотная зависимость наблюдалась ранее [20] в ковалентных стеклах в области низких частот ($< 10 \text{ cm}^{-1}$) при достаточно низких температурах ($T \sim 10 \text{ K}$), когда колебательный спектр доминирует и на низких частотах, а в случае метамиктной фазы она четко проявляется уже при комнатной температуре в частотном диапазоне $20\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5). Для оценки колебательного вклада на частоте 10 cm^{-1} мы использовали экстраполяцию этой зависимости на более низкие частоты, как показано линией 3 на этом рисунке.

Найденный квазиупругий, или релаксационный, вклад на частоте 10 cm^{-1} , который, как обсуждалось выше, пропорционален интегральному вкладу релаксационного спектра, отложен на рис. 6 в зависимости от удельной плотности образца. Интересно отметить, что наблюдается явная корреляция между интенсивностью релаксации и удельным объемом. Такая корреляция естественным образом соответствует теориям свободного объема. Теории, использующие подход свободного объема, возникли давно для объяснения вязкостных свойств стеклующихся материалов выше температуры стеклования [21], а существующие современные версии такого подхода демонстрируют свою эффективность для описания стеклующихся систем (см., например, [22] и ссылки в этой работе). В работе [16] была найдена корреляция между температурной зависимостью интенсивности релаксаци-

онного спектра и свободным объемом, полученным из методики позитронной аннигиляции. Такая корреляция была продемонстрирована в этой работе на примере четырех стеклообразных полимеров. Подобный подход в случае полимеров имеет обоснование, связанное с резким различием упругих констант вдоль полимерной цепи и для межцепочечного взаимодействия. Его обобщение на случай неполимерных стекол не очевидно. Найденная нами корреляция (рис. 6) свидетельствует в пользу того, что такой подход или его модификация могут быть эффективными также и в ковалентных стеклах. Особый вес найденной корреляции придает то обстоятельство, что, как обсуждалось выше, плотность не является параметром, характеризующим состояние SiO_2 , тем не менее удельный объем является хорошим параметром для интенсивности быстрой релаксации.

Линейная подгонка корреляции между интенсивностью релаксационного спектра и удельным объемом, показанная сплошной линией на рис. 6, дает возможность оценить плотность стеклообразного (или метамиктного) SiO_2 в отсутствие свободного объема. Эта линия дает оценку $\rho = 2.31 \text{ g/cm}^3$. Для оценки статистической и методической точности мы проделали подобные выкладки и для частоты 16 cm^{-1} , которая приводит к оценке плотности аморфного SiO_2 без свободного объема при $\rho = 2.29 \text{ g/cm}^3$. Интересно сравнить эту оценку с модельными представлениями, описывающими стеклообразный SiO_2 как состоящий из упорядоченных доменов, разделенных менее упорядоченными зонами (ссылки на модели, использующие такой подход, можно найти в [13]). В этих моделях домены рассматриваются как имеющие упорядочение структуры типа кристобалита или тридимита, но не являющиеся полностью кристаллическими. Плотности кристобалита и тридимита равны 2.32 и 2.26 g/cm^3 соответственно. Таким образом, наша оценка аморфного диоксида кремния без свободного объема ($\sim 2.30 \text{ g/cm}^3$) хорошо соответствует ожидаемой плотности этих кластеров.

2.4. Низкотемпературная теплоемкость. Одним из наиболее важных и интересных для теории низкочастотных спектров стекол является расчет и объяснение поведения так называемого коэффициента связи $C(\omega)$, возникающего в формуле Шукера–Гаммона [23], связывающей интенсивность низкочастотного КРС $I(\omega)$ с плотностью колебательных состояний $g(\omega)$

$$I(\omega) = C(\omega)g(\omega)\frac{n+1}{\omega}. \quad (3)$$

К настоящему времени установлено, что $C(\omega)$ монотонно возрастает с частотой для низкочастотного спектра КРС в районе БП, показывая линейную или близкую к ней зависимость от частоты [24]. Однако теоретическое обоснование поведения $C(\omega)$ остается предметом дискуссии.

Для оценки поведения $C(\omega)$ могут быть использованы измерения низкотемпературной теплоемкости, которая

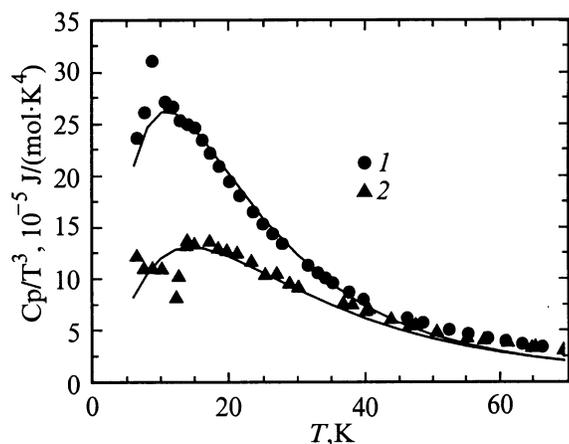


Рис. 7. Низкотемпературная теплоемкость, деленная на T^3 , образцов КИО (1) и КИЗ (2). Линии — расчет теплоемкости из низкочастотных спектров КРС.

связана интегральным выражением с плотностью колебательных состояний. Предполагая определенную зависимость для $C(\omega)$, можно найти плотность колебательных состояний из экспериментов по низкочастотному КРС и сравнить соответствующий интеграл с экспериментальной теплоемкостью. Ранее такой подход использовался для выяснения частотной зависимости $C(\omega)$, было найдено, что линейное поведение коэффициента связи хорошо описывает низкотемпературную теплоемкость по экспериментальным спектрам КРС [20]. При таких расчетах абсолютная величина $C(\omega)$ остается подгоночным коэффициентом. Изучение модифицированного стекла без изменения химического состава дает уникальную возможность сравнить в этих стеклах не только частотное поведение, но и относительную величину коэффициента $C(\omega)$.

В работе [1] были измерены теплоемкости образцов, использованных в данной работе — КИО и КИЗ, представляющих экстремальные случаи по дозе облучения. На рис. 7 изображены низкотемпературные значения теплоемкости, деленные на T^3 , как это принято в литературе. Видно четкое различие низкотемпературной теплоемкости облученного и необлученного образцов как по амплитуде, так и по позиции максимума. Максимум в низкотемпературной теплоемкости стекол также часто называют БП, так как он отражает особенности спектра стекол возле максимума низкочастотного спектра КРС. Теплоемкость C_V связана с плотностью колебательных состояний выражением [25]

$$C_V = 3Nk_B \int_0^{\infty} g(\nu) (h\nu/k_B T)^2 \frac{\exp(h\nu/k_B T)}{[\exp(h\nu/k_B T) - 1]^2} d\nu. \quad (4)$$

Здесь N — число атомов на грамм (величина, в нашем случае пропорциональная плотности), ν — частота в Hz, k_B — константа Больцмана, h — постоянная Планка.

Считая зависимость $C(\omega) \propto \omega$ хорошо установленной [20,24], введем постоянную A

$$C_V(\omega) = A\omega. \quad (5)$$

Тогда выражение (4) может быть переписано с помощью (3) и (5) в виде

$$C_V = \rho B \int_0^{\infty} \frac{I(\omega)}{n+1} (\beta\omega/T)^2 \frac{\exp(\beta\omega/T)}{[\exp(\beta\omega/T) - 1]^2} d\omega. \quad (6)$$

Здесь $\beta = 1.439 \text{ K/cm}^{-1}$, ρ — плотность образца, а B является константой, определяемой выражением

$$B = \frac{3k_B}{AM}, \quad (7)$$

где M выражает средний атомный вес. Интеграл (6) по экспериментальной зависимости $I(\omega)$ может быть найден численным интегрированием. При интегрировании мы также использовали аппроксимацию $I/((n+1)\omega) \propto \omega^2$ для низких частот (рис. 5), чтобы избежать искажения рассчитываемой теплоемкости релаксационными вкладами, вымороженными при этих температурах (~ 10 – 20 K). Как было показано в [20], вклад в низкотемпературную теплопроводность плотности колебательных состояний на частотах выше 100 cm^{-1} пренебрежимо мал. Мы ограничивались интегрированием до 150 cm^{-1} , где линейное приближение для коэффициента связи $C(\omega)$ является корректным [24]. Мы проводили подгонку низкотемпературной теплоемкости из КРС спектров для необлученного кварцевого стекла КИО, используя B как свободный параметр. Видно, что численный интеграл из данных КРС (сплошная кривая на рис. 7) хорошо описывает наблюдаемую теплоемкость. Рассчитанная теплоемкость для облученного образца КИЗ из низкочастотного спектра КРС, нормированного по интенсивности, как обсуждалось выше, использует ту же константу B , что и для необлученного образца. Рассчитанная теплоемкость для облученного образца КИО также хорошо описывает наблюдаемую теплоемкость. Учитывая, что спектры КРС были нормированы по интенсивности линии 810 cm^{-1} , равенство константы B означает равенство констант A для облученного и необлученного образцов в абсолютных единицах. Таким образом, коэффициент $C(\omega)$ одинаков для стеклообразной и метамиктной фаз и по спектральной зависимости, и по абсолютной интенсивности. Учитывая, что коэффициент связи определяется пространственным интегралом от корреляционной функции колебаний [23], из этого результата следует эквивалентность корреляционной функции для колебаний стеклообразной и метамиктной фаз на одной и той же частоте. Отсюда также следует "стеклоподобность" метамиктной фазы на нанометровом масштабе.

Таким образом, в работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены образцы аморфного SiO₂ в стеклообразном состоянии и в фазовом состоянии, полученном в результате облучения быстрыми

нейтронами (метамиктная фаза). Анализ спектров КРС привел к следующим выводам.

1) Метамиктная фаза демонстрирует "стеклоподобное" поведение низкочастотных спектров (бозонный пик) КРС: их форма совпадает с формой спектра стеклообразного SiO_2 и универсальной формой для стекол, а коэффициенты связи между колебаниями и рассеянием света одинаковы в этих материалах. Учитывая, что БП отражает особенности динамики стекол на нанометровом масштабе, можно сделать вывод, что основные нанометровые фрагменты стекла SiO_2 и его метамиктной фазы подобны.

2) Характерный размер среднего порядка, оцененный из позиции БП, уменьшается в процессе метамиктизации с 25 до 19 Å. При этом плотность не является параметром, характеризующим состояние материала.

3) Идея о том, что свободный объем стеклообразного материала характеризует интенсивность быстрой релаксации эффективна при анализе свойств аморфного SiO_2 . При этом плотность является параметром, характеризующим интенсивность релаксационного спектра по отношению к колебательному.

4) Оценка аморфного SiO_2 без свободного объема поддерживает структурную модель стеклообразного и метамиктного диоксидов кремния как состоящую из кластеров с упорядочением, близким к кристобалитному и тридимитному, которые разделены более разупорядоченными областями.

Работа выполнена при поддержке Фонда междисциплинарных исследований СО РАН РФФИ (проект № 99-02-16697) и молодежного гранта Президиума СО РАН.

Список литературы

- [1] Г.А. Березовский, О. Давронов, Л.М. Ланда. Препринт ИНХ СО АН СССР № 87-6. Новосибирск (1987).
- [2] И.А. Белицкий, О. Давронов, В.А. Дребущак, А.З. Паташинский. Препринт ИЯФ СО АН СССР № 87-156. Новосибирск (1987).
- [3] O.D. Davronov, V.E. Istomin, A.P. Shebanin, M.Ya. Sheherbakova. In: IXth Ampere Summer School. Novosibirsk (1987).
- [4] A. Pasquarello, R. Car. Phys. Rev. Lett. **80**, 23, 5145 (1998).
- [5] T. Uchino, Y. Tokuda, T. Yoko. Phys. Rev. **B58**, 9, 5322 (1998).
- [6] J.B. Bates. J. Chem. Phys. **56**, 1910 (1972).
- [7] V.K. Malinovsky, A.P. Sokolov. Solid State Commun. **37**, 9, 751 (1986).
- [8] I. Pocsik, M. Koos. In: Disordered Systems and New Materials. WSP, Singapore (1989). P. 539.
- [9] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, A.P. Sokolov. J. Non-Cryst. Sol. **90**, 485 (1987).
- [10] S.R. Elliott. Physics of amorphous materials. Longman Scientific & Technical, London (1990).
- [11] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon. Phys. Rev. Lett. **56**, 19, 2052 (1986).
- [12] F. Terki, C. Levelut, M. Boisser, J. Pelous. Phys. Rev. **B53**, 5, 2411 (1996).

- [13] L. Douillard, J.P. Duraud. J. Phys. III (France) **6**, 12, 1677 (1996).
- [14] А.З. Паташинский. Препринт ИЯФ СО АН СССР № 87-82. Новосибирск (1987).
- [15] G. Winterling. Phys. Rev. **B12**, 6, 2432 (1975).
- [16] V.N. Novikov, A.P. Sokolov, B. Strube, N.V. Surovtsev, E. Duval, A. Mermet. J. Chem. Phys. **107**, 4, 1057 (1997).
- [17] N.V. Surovtsev, J.A. Wiedersich, V.N. Novikov, E. Rössler, A.P. Sokolov. Phys. Rev. **B58**, 14 888 (1998).
- [18] J. Jäckle. In: Amorphous Solids: Low-Temperature Properties / Ed. by W.A. Phillips. Springer-Verlag, Berlin (1981). P. 135.
- [19] V.N. Novikov. Phys. Rev. **B58**, 10, 8367 (1998).
- [20] A.P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann, E. Duval. Phys. Rev. **B48**, 10, 7692 (1993).
- [21] M.H. Cohen, D. Turnbull. J. Chem. Phys. **31**, 5, 1164 (1959).
- [22] Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев. Физика и химия стекла. **24**, 4, 417 (1998).
- [23] R. Shuker, R.W. Gammon. Phys. Rev. Lett. **25**, 4, 222 (1970).
- [24] A.P. Sokolov, U. Buchenau, W. Steffen, B. Frick, A. Wischnewski. Phys. Rev. **B52**, 14, R9815 (1995).
- [25] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.