

Фрактонные колебания на нанотрещинах в стеклообразном SiO₂ по данным рамановского исследования

© А.Е. Чмель, А.Н. Смирнов*, В.С. Шашкин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Всероссийский научный центр "ГОИ им. С.И. Вавилова",
193171 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: chmel@ae.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 23 октября 2000 г.)

Методом низкочастотной рамановской спектроскопии исследована чувствительность динамических (колебательных) свойств фрактальной структуры нанотрещин в стеклообразном SiO₂ к механической и температурной предыстории образца. Материал получен вакуумно-компрессионным спеканием продуктов золь-гельного синтеза. После спекания на месте микротрещин, в процессе предварительной механической обработки образца, остаются дефекты сплошности наноструктурного масштаба, обладающие фрактальной геометрией. Признаками таких дефектов являются отсутствие бозонного пика в рамановском спектре и монотонное спадание интенсивности по закону рассеяния света на акустических колебаниях фракталов. По характеру рассеяния определены условия возникновения фрактальной структуры и ее зависимость от жесткости стенок нанотрещин.

В работа [1] мы сообщали об обнаружении в рамановском рассеянии акустических колебаний фракталов, локализованных на субмикротрещинах в стеклообразном SiO₂, а затем показали [2], что на основе данных об интенсивности рассеяния света на колебаниях этого типа можно провести сравнение плотности (компактности) материалов и оценить размеры дефектов сплошности. При интерпретации экспериментальных данных мы опирались на фрактонную модель [3–8], развитую для связанных перколяционных кластеров и реализуемую при описании высокопористых объектов, таких как аэрогели и некоторые продукты химического осаждения хлорида кремния [8–13]. Эти материалы состоят из коагулированных глобул размером порядка единиц нанометров, образующих фрактальные кластеры. Колебательные свойства подобных систем впервые описаны в работе [3], где введено понятие фрактона — локализованного колебательного возбуждения фрактальной единицы, а функция плотности состояний $g(\omega)$ определена как

$$g(\omega) \propto \omega^{\tilde{d}-1}, \quad (1)$$

где ω — частота, \tilde{d} — так называемая фрактонная размерность [1]. Являясь параметром колебательной системы, \tilde{d} зависит не только от геометрии фрактала, но и от жесткости его структурных связей [14].

В плотном аморфном SiO₂, насыщенном мельчайшими фрактальными трещинами, рамановское рассеяние света происходит не на колебаниях самоподобного каркаса в "пустом" пространстве, как это имеет место в аэрогелях, а на колебаниях полых включений наноструктурного масштаба. Размерность фрактала здесь задается геометрией стенок трещины, а его колебательные свойства определяются жесткостью окружающей матрицы, что соответствует принципам фрактонной модели [3–8]. Действительно, на основании проведенных ранее опы-

тов [1,2] мы убедились в применимости определения (1) для описания колебаний фрактальных трещин, а рассчитанная из спектров величина фрактонной размерности для SiO₂ гелевого происхождения оказалась в разумном соответствии с известными экспериментальными данными по аэрогелям (родственным материалам). Наибольшее расхождение с теорией колебаний разреженных перколяционных кластеров наблюдалось в [1] для трещин в наиболее плотном материале (плавленом кварце), что и следовало ожидать.

В настоящей работе путем вариации режима приготовления образцов выявлены условия появления фрактальных трещин и зависимость их колебательных свойств от связности стеклообразной среды.

1. Рамановское рассеяние на колебаниях фракталов

Тензор поляризуемости, определяющий рамановское рассеяние на фрактале, задается упругими локальными деформациями, возникающими при колебаниях последнего. На основании определения функции плотности состояний (1) и в предположении скалярной упругости фрактального кластера для интенсивности рамановского рассеяния $I(\omega)$ было получено соотношение [5,8]

$$I(\omega)\omega \propto [n(\omega) + 1]\omega^{3-\tilde{d}} \quad (2)$$

или, в терминах приведенной интенсивности $I_{\text{red}}(\omega) = I(\omega)\omega/[n(\omega) + 1]$,

$$I_{\text{red}}(\omega) \propto \omega^{3-\tilde{d}}, \quad (3)$$

$n(\omega)$ — Бозе-фактор.

В двойном логарифмическом масштабе график зависимости (3) представляется отрезком прямой линии, наклон которой

$$\nu = 3 - \tilde{d}. \quad (4)$$

Реальный размер фрактальных единиц ограничен сверху либо длиной структурной корреляции, за пределом которой материал фактически однороден, либо физическим размером области существования фрактальной ячейки (в нашем случае это размер трещины). Для трещины размером L минимальная частота фрактонных колебаний $\omega_{\text{out-off}}$ составляет приблизительно

$$\omega_{\text{out-off}} \approx 2\pi\nu/cL, \quad (5)$$

где ν — поперечная скорость звука, c — скорость света (при измерении рамановского сдвига в cm^{-1}).

2. Эксперимент

Измерения проведены на образцах аморфного SiO₂, полученных вакуумно-компрессионным спеканием пар плоских пластин, синтезированных по золь-гельной технологии.

Фрактальная структура в плотном материале может возникнуть только на дефектах сплошности, роль которых при определенных условиях играют остаточные трещины [1]. Для создания слоя микротрещин спекаемые поверхности пластин подвергались либо механической полировке, либо сухой шлифовке абразивом с зерном $\approx 10 \mu\text{m}$, что, как предполагалось, позволяло получать образцы с различным микропрофилем поверхности. Толщина нарушенного шлифовкой/полировкой слоя, как правило, в несколько раз превышает размер зерна абразива, т. е. в нашем случае она достигала десятков микрон. Как было показано ранее [1,2], в процессе спекания происходит заживление микроскопических механических повреждений, но на месте трещиноватого слоя остаются разрывы сплошности протяженностью в несколько нанометров. Ввиду столь малого размера остаточных дефектов слой спекания в объеме визуально не проявляется и заметен в образцах только в местах выхода слоя на их боковую поверхность. Кварцевое стекло, полученное спеканием продуктов золь-гельного синтеза, является высокопрозрачным оптическим материалом.

Образцы спекались в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, температура и давление приведены далее применительно к конкретным опытам.

Рамановские спектры регистрировались в геометрии 90° при прохождении луча возбуждающего ионно-аргонового лазера (488 nm) либо вдоль интерфейса спекания (при спекании по плоскостям), либо через объем блока (при спекании порошка). Световой пучок в каустике имел диаметр $\approx 100 \mu\text{m}$. Для ограничения источника рассеяния областью каустики использована диафрагма. Спектры записаны на спектрометре Spex 1401.

3. Результаты

На рис. 1 показаны низкочастотные спектры рамановского рассеяния, возбужденные из объема пластин, спеченных из гель-производного SiO₂, и из интерфейса (контактного слоя) между пластинами. Полированные пластины спекались при температуре $T = 1150^\circ\text{C}$ под давлением 7 МПа, а для спекания шлифованных плоскостей давление было увеличено вдвое (при той же температуре), чтобы компенсировать рыхлость поверхностного слоя.

В спектре объема (рис. 1, *a*) присутствует бозонный пик, характерный для стеклообразного состояния аморфных материалов, тогда как в спектрах интерфейсов (рис. 1, *b*) наблюдается монотонное спадание интенсивности рассеяния с ростом частоты. В приведенных координатах (рис. 2) зависимости $\lg I_{\text{red}}$ от $\lg \omega$ для интерфейсов имеют линейные участки, типичные для рассеяния на фракталах. Прямой участок графика для интерфейса полированного образца начинается от 26 cm^{-1} , тогда как при спекании шлифованных образцов область линейности невелика и начинается только от $\approx 70 \text{ cm}^{-1}$. Поскольку наименьшая частота колебаний фракталов отвечает наибольшим трещинам, столь существенное увеличение $\omega_{\text{out-off}}$ в более грубо обработанных образцах трудно объяснить уменьшением размера дефектов сплошности. Скорее, следует допустить, что спекание "грубого" рельефа в условиях недостатка воды приводит

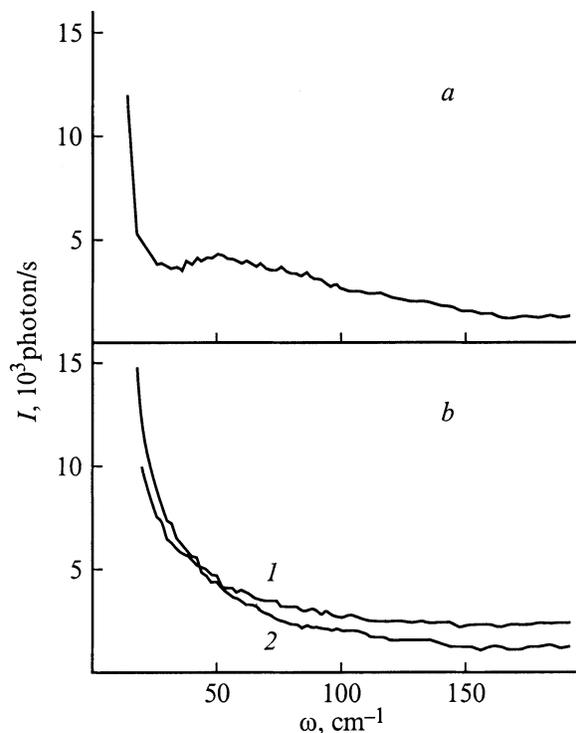


Рис. 1. Низкочастотные рамановские спектры объема образца (*a*) и зоны спекания (*b*) полированных (1) и шлифованных (2) плоскостей. Пары пластин спечены в монокристалл при температуре 1150°C под давлением 7 (1) и 14 МПа (2).

к появлению микроскопических неоднородностей и как следствие к увеличению релеевского рассеяния. В результате этого низкочастотные области зависимостей $\lg I_{\text{red}}$ от $\lg \omega$ в спектре шлифованного образца искажены наложением упруго-рассеянного света, и данные о фрактонной размерности становятся доступными лишь по наклону коротких отрезков прямых со стороны высоких частот (здесь выше $\approx 70 \text{ cm}^{-1}$). Такая возможность высказывалась авторами работы [15] при обсуждении методики измерения рассеяния света на колебаниях фракталов в аэрогелях.

Рассчитанные с помощью соотношения (4) значения фрактонной размерности составили 2.4 для шлифованного образца и 1.7 для полированного. Последнее значение близко к экспериментальным данным, которые приводились для аэрогелей ($\bar{d} = 1.5$ [8,15]), но выше теоретически предсказанной величины $\bar{d} = 4/3$ [3]. На неполное соответствие эксперимента аналитическому описанию впервые указали авторы работы [13], которые получили значение $\bar{d} = 2.1$ для фрактальной структуры агрегатов аморфного SiO_2 , химически осажденных из SiCl_4 . Позже в работах по нейтронному рассеянию на аэрогелях [11,12] было подтверждено, что равенство $\bar{d} = 4/3$ не имеет универсального характера; была выявлена зависимость \bar{d} от плотности материала и сделан вывод об увеличении фрактонной размерности с ростом ближнего порядка, т.е. связности кремнекислородного каркаса SiO_2 .

Чтобы убедиться в том, то отсутствие в рамановских спектрах аморфного SiO_2 бозонного пика действительно связано с наличием в материале полых включений с

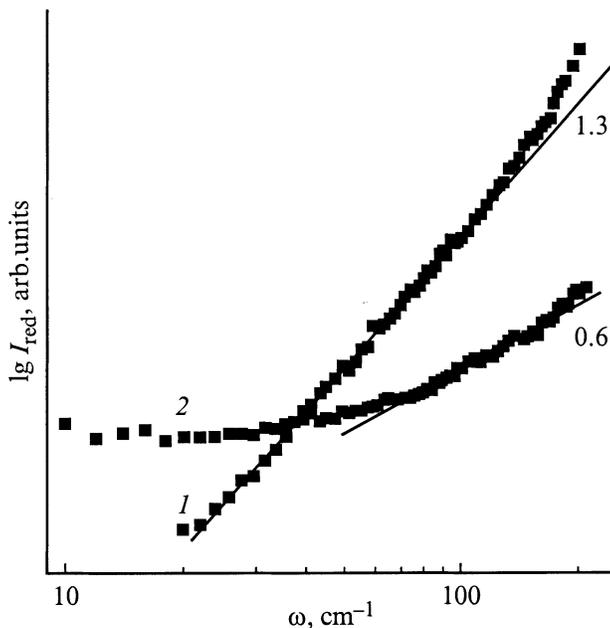


Рис. 2. Спектры, представленные на рис. 1, *b*, перестроенные в приведенных координатах. Дробные числа у кривых показывают наклон линейных отрезков, обозначенных прямыми линиями.

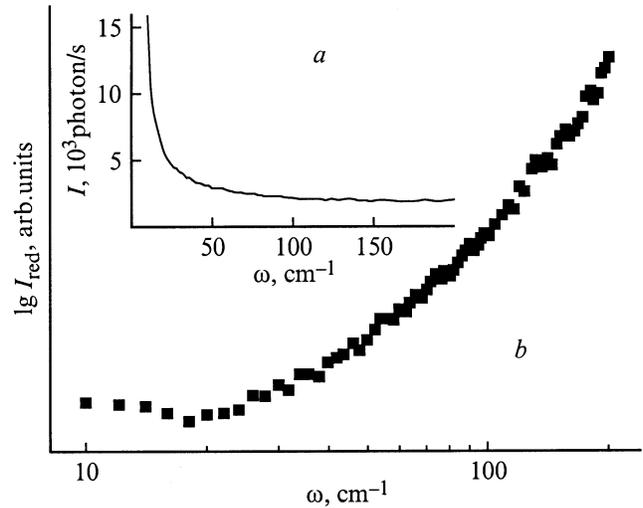


Рис. 3. Низкочастотные рамановские спектры, возбужденные из зоны спекания полированных плоскостей в линейных (*a*) и приведенных координатах (*b*). Пластины спечены в монолит при температуре 1200°C под давлением 14 МПа.

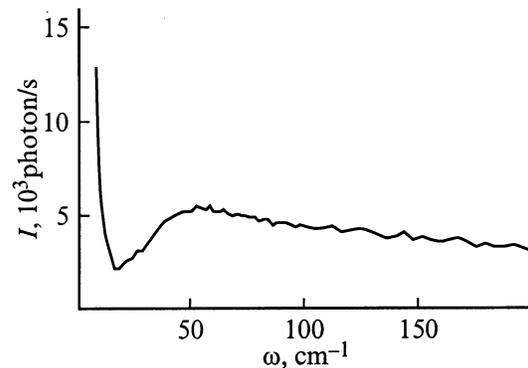


Рис. 4. Низкочастотные рамановские спектры, возбужденные из зоны спекания полированных плоскостей. Пластины спечены в монолит при температуре 1200°C под давлением 180 МПа.

фрактальной геометрией, был подобран режим спекания образцов, обеспечивающий полное ”залечивание” остаточных дефектов. Температура спекания T полированных пластин была увеличена до 1200°C , что выше температуры стеклования SiO_2 ($T_g = 1160^\circ$). Можно было полагать, что в условиях повышенного вязкого течения дефекты сплошности исчезнут и восстановится непрерывная сетка стекла.

Спектр интерфейса, образованного при $T > T_g$ под давлением 14 МПа, показан на рис. 3; там же приведена зависимость $\lg I_{\text{red}}$ от $\lg \omega$. Можно видеть, что бозонный пик в оригинальном спектре (рис. 3, *a*) по-прежнему не проявляется, но также не выполняется и характерный для фрактальной структуры закон $\omega^{3-\bar{d}}$ (4): линейный участок в двойных логарифмических координатах отсутствует (рис. 3, *b*). Лишь после того, как при $T = 1200^\circ\text{C}$ давление спекания было увеличено до 180 МПа, связная

структура стеклообразного SiO_2 в интерфейсе восстановилась, на что указывает появление бозонного пика в рамановском спектре (рис. 4).

4. Обсуждение

Известно [16,17], что в насыщенном водой кварцевом стекле интенсивность бозонного пика в рамановском спектре очень мала или этот пик полностью отсутствует из-за преколяционного эффекта концевых групп OH, т.е. из-за динамической изоляции структурных единиц стекла. При прогревании таких образцов при температуре свыше 900° вода из SiO_2 выводится, и низкочастотный пик в области 60 cm^{-1} явно проявляется [17,18].

В нашем случае обезвоживание при сухой шлифовке, когда трещины под зерном абразива образуются при высокой температуре, и последующее спекание при $T = 1150^\circ\text{C}$ не привели к появлению бозонного пика, а лишь вызвали уменьшение наклона линейного участка частотной зависимости интенсивности I_{red} , что указывает на увеличение фрактонной размерности.

Максимально возможное значение \bar{d} отвечает сплошной, однородной, трехмерной среде, при которой фрактонная размерность совпадает с фрактальной и евклидовой размерностями, т.е. равна трем. При наличии свободной поверхности значение $\bar{d} = 3$ достижимо только при абсолютном нуле температуры. Выше абсолютного нуля стабильные состояния нанотрещины (или конца макротрещины) формируются в условиях действия тепловых флуктуаций, что необходимым образом ведет к изменчивости поверхности трещины даже в совершенном однородном материале [19]. В конечном счете фрактальность трещины является результатом теплового движения наноструктурных элементов. Величины фрактальной и фрактонной размерностей отражают негладкость профиля трещины.

В настоящей работе для интерфейса между поверхностями, подвергнутого безводной шлифовке, было получено $\bar{d} = 2.4$. Столь высокое значение размерности отражает связность стеклообразующей сетки и ее низкую молекулярную подвижность при малом содержании воды, т.е. концевых групп OH. Поскольку в более жестком материале вариации рельефа поверхности беднее, фрактальная геометрия трещин оказалась менее выраженной: в реальном пространстве трещины "сглажены".

Роль связанной воды проявляется именно ввиду наноскопического размера дефектов сплошности. Действительно, прямые отрезки графика функции $\lg[I_{\text{red}}(\omega)]$ в полированном образце гельного происхождения начинаются от 26 cm^{-1} , что, согласно соотношению (5), дает максимальный размер фракталов приблизительно 5 nm . Это значение на два порядка величины меньше, чем размер первичных (микроскопических) трещин, существовавших на механически полированной поверхности до спекания, но сравнимо с величиной структурного

параметра для стекол ($1\text{--}2 \text{ nm}$ [19]), который задает элементарный шаг продвижения/схлопывания трещины.

Частотная область колебаний фрактальных единиц имеет ясное структурное ограничение. Линейный рост графика зависимости $\lg I_{\text{red}}$ от $\lg \omega$ в изученных образцах распространяется до частот не более 170 cm^{-1} , что дает минимальный размер фракталов (и соответственно минимальный размер разрывов сплошности, равный 0.8 nm). Эта величина близка к диаметру шестичленного кольца тетраэдров SiO_4 — основной ячейки кремнекислородного каркаса стеклообразного SiO_2 . Разрыв одиночной Si—O-связи эквивалентен распаду такого кольца и возникновению элементарного дефекта сплошности размером от 0.8 nm . Его геометрия зависит от связности матрицы.

Опыты по спеканию полированных поверхностей при $T > T_g$ показали, что схлопывание трещины и соответственно исчезновение фрактальной поверхности не обязательно ведут к восстановлению сплошности материала на молекулярном уровне. Возможно промежуточное состояние, при котором свободная поверхность отсутствует, но связность стеклообразующей сетки в области закрытых трещин недостаточна для динамического взаимодействия структурных единиц стекла. В этом случае в колебательном спектре отсутствуют как рассеяние на фракталах, так и бозонный пик. Полное восстановление стеклообразного состояния (характеризуемое появлением бозонного пика) также достижимо при сочетании условий высокого вязкого течения и достаточного сжимающего усилия.

Ранее сообщалось [2], что, как и в случае колебаний фрактального кластера в "пустом" пространстве, динамические свойства фрактальных трещин в сплошной среде зависят от плотности материала. В настоящей работе показан рост фрактонной размерности (т.е. повышение однородности материала) при восстановлении структурных связей аморфного SiO_2 после удаления из него химически связанной воды. В реальном пространстве это соответствует "сглаживанию" профиля нанотрещин при увеличении связности матрицы.

Список литературы

- [1] А.Е. Чмель, А.Д. Семенов, А.Н. Смирнов, В.С. Шашкин. ФТТ **41**, 6, 1030 (1999).
- [2] A. Chmel, G.T. Petrovsky, V.S. Shashkin, A.N. Smirnov. Int. J. Fracture **101**, 4, L41 (2000).
- [3] S. Alexander, R. Orbach. J. Phys. Lett. **43**, 17, L625 (1982).
- [4] S. Alexander, C. Laermans, R. Orbach, H.M. Rosenberg. Phys. Rev. **B28**, 9, 4615 (1983).
- [5] R. Rammal, G. Toulouse. J. de Phys. Lett. **44**, 1, L-13 (1983).
- [6] A. Boukenter, B. Champagnon, E. Duval, J. Dumas, J.F. Quinson, J. Serughetti. Phys. Rev. Lett. **57**, 19, 2391 (1986).
- [7] A. Aharony, S. Alexander, O. Entin-Wohlman, R. Orbach. Phys. Ref. Lett. **58**, 2, 132 (1987).
- [8] A. Boukenter, B. Champagnon, E. Duval, J.L. Rousset. Phil. Mag. **B59**, 1, 125 (1989).

- [9] R. Vacher, T. Woigner, J. Pelous, E. Courtens. *Phys. Rev.* **B37**, *11*, 6500 (1988).
- [10] R. Vacher, E. Courtens, G. Goddens, A. Heidemann, Y. Tsujimi, J. Pelous, M. Foret. *Phys. Rev. Lett.* **65**, *8*, 1008 (1990).
- [11] R. Vacher, E. Courtens, G. Coddens, J. Pelous, T. Woigner. *Phys. Rev.* **B39**, *10*, 7384 (1989).
- [12] E. Stoll, E. Courtens. *J. Phys. B: Condens Matter* **81**, *1*, 1 (1990).
- [13] T. Freltoft, J. Kjems, D. Richter. *Phys. Rev. Lett.* **59**, *11*, 1212 (1987).
- [14] S. Alexander. *Phys. Rev.* **B40**, *11*, 7953 (1989).
- [15] H.A. Hassan, S.R.P. Smith, J.H. Page. *Solid State Commun.* **68**, *8*, 733 (1988).
- [16] K. Dahmouche, A. Boukenter, C. Bovier, J. Dumas, E. Duval, J. Serughetti. *J. Non-Cryst. Sol.* **147–148**, *2*, 251 (1992).
- [17] J.L. Rousset, E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon, A. Monteil, J. Serughetti. *J. Non-Cryst. Sol.* **107**, *1*, 27 (1988).
- [18] A. Chmel, T. Pesina, V.S. Shashkin. *J. Non-Cryst. Sol.* **210**, *2*, 254 (1997).
- [19] J.K. West, J.J. Mecholsky, L.L. Hench. *J. Non-Cryst. Sol.* **260**, *1*, 99 (1999).