

Релаксирующие локальные моды и теория низкочастотного рамановского рассеяния света стеклами

© В.Н. Бондарев, С.В. Зеленин

Научно-исследовательский институт физики Одесского национального университета им. И.И. Мечникова, 65026 Одесса, Украина

E-mail: akhmerov@niif.odessa.ua

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2002 г.)

Эксперименты по рамановскому рассеянию света стеклами демонстрируют наличие низкочастотного (при $\sim 10 \text{ см}^{-1}$) пика, положение которого обычно связывают с частотой колебательных мод нанометровых структурных единиц стекла — нанокристаллитов. Существенно, что упругие модули нанокристаллитов неизбежно должны зависеть от их размеров ввиду эффекта лапласовского давления. Учет последнего, а также процессов диссипации энергии колебаний при реалистической функции распределения нанокристаллитов по размерам позволяет построить теорию низкочастотного пика, допускающую количественный анализ его формы и температурной эволюции. В результате удастся выяснить физическую интерпретацию экспериментальных данных и высказать соображения о связи характерного размера нанокристаллитов с упругими модулями и коэффициентами поверхностного натяжения материала.

Эксперименты по рассеянию света статистическими средами служат источником важной информации об их структуре и динамических свойствах (см., например, [1]). Особую ценность такие эксперименты приобретают для неупорядоченных сред, в частности для стеклообразных материалов, исследование которых в настоящее время значительно стимулируется потребностями прикладных областей [2]. С другой стороны, подобные среды представляют интерес с точки зрения фундаментальной физики, поскольку они демонстрируют закономерности (например, недебаевское — по типу Kohlrausch stretched exponential — поведение функций динамического отклика [3,4]), не проявляющиеся в упорядоченных (кристаллических) системах. Что касается обсуждающихся в настоящей работе оптических экспериментов на стеклообразных материалах, то их анализ на основе адекватной теоретической модели должен дать явные свидетельства отличительной особенности структуры стекла — существования промежуточного (intermediate-range с характерной длиной $\sim 1 \text{ nm}$) масштаба [5,6], сведения о котором обычно получают из экспериментов по дифракции нейтронов или рентгеновских лучей на таких материалах [7,8].

В стеклах (см., например, [2,9–12]) одним из таких свидетельств может служить наличие так называемого „бозонного“ пика рамановского рассеяния света при частотах $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, заметно меньших, чем характерные частоты оптических фононов. Представления о природе этого пика развивались многими авторами (см., например, [10–13]), которые связали положение ω_{\max} его максимума с характерной частотой колебаний структурных единиц нанометровых размеров — нанокристаллитов. Вопрос о структуре и составе нанокристаллитов до конца не выяснен, однако в настоящее время накоплено достаточное количество сведений, подтверждающих присутствие в стекле структурных неоднородностей с кристаллическим порядком, имею-

щих масштаб $\sim 1 \text{ nm}$ [14] (см., впрочем, [15]). Исходя из простейшей модели нанокристаллита как свободной упругой сферы радиуса r_c , авторы [10] использовали соотношение $\omega_{\max} = kc_L/r_c$ [16], где c_L — продольная скорость звука в материале сферы, а коэффициент пропорциональности k (порядка единицы) определяется отношением c_L к поперечной скорости звука c_T (относительно учета затухания колебаний и функции распределения сфер по размерам см. [17,18]).

Серьезным аргументом в пользу того, что упомянутая модель нуждается в усовершенствовании, явился комментарий из работы [19], в которой результаты [13] были подвергнуты сомнению (см. также [15]), поскольку предложенный в [13] коэффициент k оказался заниженным по сравнению со значениями, следующими из экспериментальных данных для литиево-боратных и серебрено-боратных стекол [19]. Выводом [19] явилось утверждение о возможной неадекватности микроскопической модели [13] реальной ситуации в стеклах. В ответе на этот комментарий авторы [20] привели аргументы в подтверждение концепции наноструктуры рассматриваемых стекол, признав, что вопрос корректной интерпретации низкочастотных рамановских спектров в стеклообразных материалах требует более углубленного исследования.

Если оставаться в рамках концепции нанокристаллитов как структурных единиц стекла, мы неизбежно сталкиваемся с тем фактом, что в объекте нанометровых размеров существенную роль начинают играть эффекты, обусловленные искривлением его поверхности и как следствие наличием известного лапласовского давления $2\kappa/r_c$ [21], где κ — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела кристаллит–матрица, r_c — радиус кристаллита. Это давление изменяет упругие характеристики нанокристаллита, и в результате эффективное значение c_L в нем окажется больше своего объемного значения в меру множителя $\sqrt{1 + \frac{2\kappa}{r_c} \frac{1}{K_{L\infty}} \frac{\partial K_L}{\partial p}}$, где $K_{L\infty}$ — объемное значение модуля упругости,

определяющего продольную скорость звука в веществе кристаллита; производная $(\partial K_L/\partial p) > 0$ взята при давлении $p = 0$. Для оценки этого множителя примем $\kappa \approx 500$ дун/см (подобные значения κ характерны для твердых тел [22]) и $\frac{1}{K_{L\infty}} \frac{\partial K_L}{\partial p} \approx 6 \cdot 10^{-11}$ см²/дун (такая величина получена для серебросодержащего соединения RbAg_4I_5 [23]). В результате коэффициент k в вышеприведенном соотношении заменится на эффективный коэффициент $k[1 + 0.35/r_c(\text{nm})]$, заметно превышающий сходный k при $r_c \sim 1$ нм (как показано далее, зависимость самого k от r_c можно пренебречь). Таким образом, можно полагать, что учет эффекта, обусловленного лапласовским давлением, способствует более глубокому пониманию процесса локальных колебаний в стеклах с наноструктурой и ведет к сближению позиций, зафиксированных в [19] и [20].

В настоящей работе описаны основные черты рамановского рассеяния света в стекле в нанокристаллитами в спектральной области, соответствующей их колебательным модам, с учетом как эффектов затухания, так и влияния лапласовского давления на упругие характеристики вещества кристаллитов (см. раздел 1). Показано, что теоретические результаты могут быть хорошо согласованы с экспериментальными данными по форме спектра рамановского рассеяния и по его температурной эволюции. Это позволяет сделать корректные оценки параметров функции распределения кристаллитов по размерам, а также константы затухания их колебательных мод. При этом открывается возможность с помощью рамановского рассеяния света по характеру изменения таких параметров с концентрацией компонент стекла получать сведения о качественных превращениях в структуре материала (в разделе 2 продемонстрирована такая возможность на примере стекла $(\text{Ag}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}$ и приведены соображения о связи среднего размера нанокристаллитов с упругими характеристиками и коэффициентом поверхностного натяжения материала).

1. Теоретическая модель

Для расчета спектров рамановского рассеяния воспользуемся общим выражением тензора рассеяния [24]

$$I_{ijkl}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \langle \alpha_{ij}(\mathbf{R}, t) \alpha_{kl}^*(\mathbf{R}', 0) \rangle e^{-i\omega t} \quad (1)$$

через статистические средние (обозначены угловыми скобками) от билинейных комбинаций флуктуационного тензора $\alpha_{ij}(\mathbf{R}, t)$, определяющего рассеивающие свойства среды в точке \mathbf{R} в момент времени t ; пространственное интегрирование в (1) ведется по всему рассеивающему объему, ω — изменение частоты света при рамановском рассеянии. Будем считать, что низкочастотные рамановское рассеяние в стекле обусловлено локальными модами, соответствующими колебаниям

(затухающим) нанокристаллитов [10–13]. Эти локальные колебания приводят к флуктуационным изменениям тензора $\alpha_{ij}(\mathbf{R}, t)$; в дальнейшем будем основываться на естественном предположении о некоррелированности колебаний в разных кристаллитах. Последнее, а также тот факт, что их характерные размеры намного меньше длины волны света, позволяет не вводить в (1) фазового множителя, содержащего изменение волнового вектора света при рамановском рассеянии.

В учете вышесказанного можно записать тензор $\alpha_{ij}(\mathbf{R}, t)$ в виде

$$\alpha_{ij}(\mathbf{R}, t) = \sum_n \alpha_{ij}^{(n)}(t) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}^{(n)}), \quad (2)$$

где индекс n нумерует кристаллиты, а δ -функция отражает их „точечный“ характер, $\mathbf{R}^{(n)}$ — радиус-вектор центра n -го кристаллита; для конкретного расчета тензора рамановского рассеяния будем для простоты моделировать кристаллиты сферами. Функцию $\alpha_{ij}^{(n)}(t)$ можно представить в виде интеграла от локального тензора $\alpha_{ij}^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ по объему n -го кристаллита

$$\alpha_{ij}^{(n)}(t) = \int d\mathbf{r} \alpha_{ij}^{(n)}(\mathbf{r}, t), \quad (3)$$

где радиус-вектор \mathbf{r} отсчитывается от центра сферы. Предполагая квазимикроскопические размеры кристаллитов, будем описывать их колебания в рамках теории упругой сплошной среды. В соответствии с этим введем флуктуационный тензор деформаций $u_{ij}^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ в произвольной точке \mathbf{r} сферы. Именно им и будет определяться локальный тензор $\alpha_{ij}^{(n)}(\mathbf{r}, t)$, в модели изотропной сплошной среды его можно представить в виде [24]

$$\alpha_{ij}^{(n)}(\mathbf{r}, t) = a_1 u_{ij}^{(n)}(\mathbf{r}, t) + a_2 \delta_{ij} u_{ll}^{(n)}(\mathbf{r}, t), \quad (4)$$

где a_1 и a_2 — упругооптические постоянные.

Как и в [10], будем рассматривать радиальные колебания сферических кристаллитов. Рамановское рассеяние света на этих колебаниях будет иметь скалярный характер. Для нахождения симметричного вклада в рамановское рассеяние следует учесть несферичность кристаллитов (см. обсуждение далее). Однако при наличии стеклообразующей матрицы такие колебания нанокристаллитов неминуемо оказываются затухающими (в работе [17] это учитывалось введением лоренциана с шириной, определяемой из сравнения модельной формы „бозонного“ пика с экспериментальными спектрами низкочастотного рамановского рассеяния света стеклами). Рациональный путь, позволяющий учесть динамическую связь нанокристаллита с матрицей, состоит во введении эффективной диссипативной силы на границе между ними, что позволяет избежать явного рассмотрения микроскопической модели границы.

Эффекты диссипации в теории упругости обычно учитываются путем введения в тензор напряжений составляющей, зависящей от временных производных тензора деформаций [16]. Естественно считать, что основной вклад в затухание колебательных мод кристаллита будет определяться указанными пограничными эффектами. Тогда выражение для эффективной диссипативной силы, приходящейся на единицу площади границы, можно было бы получить из диссипативной части тензора напряжений в области, где происходит пространственный спад деформаций, обусловленных колебаниями кристаллита. Имеются основания утверждать [25], что связь нанокристаллита с матрицей является достаточно слабой. Поэтому следует ожидать, что эта область будет иметь микроскопическую толщину (обозначим ее через d), и выражение для тензора напряжений в ней можно использовать лишь с точки зрения наводящих соображений.

Для формулировки граничного условия на поверхности колеблющейся сферы следует учесть, что если ее радиус $r^{(n)}$ лежит в нанометровом диапазоне, то, как уже указывалось (оценки см. далее), силы поверхностного натяжения оказывают существенное влияние на процесс колебаний. Эти силы определяют лапласовское давление $2\kappa/r^{(n)}(t)$, где $r^{(n)}(t) = r^{(n)} + u_r^{(n)}(r, t)|_{r=r^{(n)}}$ — мгновенное значение радиуса колеблющейся сферы, а $u_r^{(n)}(r, t)$ — радиальная компонента вектора смещений в точке $r = |r|$ кристаллита; κ — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела кристаллита и стеклообразующей матрицы. Учитывая также то, что силы подобной природы действуют и в статическом случае, где они определяют соответствующие статические напряжения через лапласовское давление $2\kappa/r^{(n)}$, и полагая, естественно, что $|u_r^{(n)}(r^{(n)}, t)| \ll r^{(n)}$, можно записать искомое динамическое граничное условие в виде

$$\left[-\sigma_{rr}^{(n)}(r, t) - \frac{\eta}{d} \frac{\partial u_r^{(n)}(r, t)}{\partial t} + 2\kappa \frac{u_r^{(n)}(r, t)}{r^2} \right] \Big|_{r=r^{(n)}} = 0, \quad (5)$$

где первое слагаемое в квадратных скобках определяет rr -компоненту динамического тензора упругих напряжений, второе — соответствующую компоненту тензора вязких напряжений, а третье — динамическую (отчитанную от статической) составляющую лапласовского давления. Параметр $\eta > 0$, имеющий смысл коэффициента вязкости [16], оценим так же, как в случае очень вязких жидкостей [16]. Вводя массовую плотность вещества кристаллита ρ , получаем в качестве оценки $\eta/d \sim \gamma\rho c_L$, где безразмерный коэффициент γ фактически и будет определять степень связи кристаллита со стеклообразующей матрицей.

Представляя теперь $u_r^{(n)}(r, t) = \frac{\partial \psi^{(n)}(r, t)}{\partial r}$, где $\psi^{(n)}(r, t)$ — „потенциал“ смещения, и решая уравнения

колебаний внутри сферы так же, как в задаче 3 к §22 [16], имеем

$$\psi^{(n)}(r, t) = A^{(n)} e^{i\omega^{(n)}t} \frac{\sin(\omega^{(n)}r/c_L)}{r}, \quad (6)$$

где $A^{(n)}$ — амплитуда, $\omega^{(n)}$ — частота колебаний, причем ее мнимая часть должна быть положительной, чтобы обеспечить затухание колебаний при $t \rightarrow \infty$. Подставляя (6) в граничное условие (5), получаем уравнение

$$\frac{\operatorname{tg} \Omega}{\Omega} = \frac{1 - i \left(\frac{c_L}{2\tilde{c}_T} \right)^2 \gamma \Omega}{1 - \left(\frac{c_L}{2\tilde{c}_T} \Omega \right)^2 - i \left(\frac{c_L}{2\tilde{c}_T} \right)^2 \gamma \Omega}, \quad (7)$$

решения которого $\Omega = \Omega' + i\Omega''$ и определяют искомые комплексные частоты $\omega^{(n)} = \Omega c_L / r^{(n)}$ собственных колебаний сферы радиуса $r^{(n)}$, причем $\Omega'' > 0$. Существенно, что в уравнении (7) фигурирует перенормированная поперечная скорость звука $\tilde{c}_T = \sqrt{c_T^2 + \kappa / (2\rho r^{(n)})}$ в материале сферы.

Теперь следует принять во внимание, что сами величины $c_T = \sqrt{\mu/\rho}$ и $c_L = \sqrt{(K + 4\mu/3)/\rho}$ будут явно зависеть от лапласовского давления через соответствующие зависимости модуля свестороннего сжатия K и модуля сдвига μ материала сферы, а также ее массовой плотности ρ

$$K = K_\infty + \frac{\partial K}{\partial p} \frac{2\kappa}{r^{(n)}}, \quad \mu = \mu_\infty + \frac{\partial \mu}{\partial p} \frac{2\kappa}{r^{(n)}},$$

$$\rho = \rho_\infty + \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{2\kappa}{r^{(n)}} = \rho_\infty \left(1 + \frac{2\kappa}{K_\infty r^{(n)}} \right), \quad (8)$$

где величины с индексом ∞ означают соответствующие объемные (при $r^{(n)} \rightarrow \infty$) значения, производные взяты при нулевом давлении p , сжимаемость записана как $1/K_\infty$ [16]. Учитывая известную связь $\mu = 3K(1 - 2\sigma) / [2(1 + \sigma)]$ через коэффициент Пуассона σ [16] и пренебрегая его возможной зависимостью от p (т.е. от $r^{(n)}$), нетрудно показать, что входящий в уравнение (7) параметр $c_L^2 / (4\tilde{c}_T^2)$ можно считать не зависящим от лапласовского давления при условии

$$\frac{\kappa(1 + \sigma)}{3r^{(n)}K_\infty(1 - 2\sigma) \left(1 + \frac{2\kappa}{r^{(n)}K_\infty} \frac{\partial K}{\partial p} \right)} \ll 1. \quad (9)$$

Оценим левую часть (9) для случая стекол $(\text{Ag}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}$, для которых будем анализировать экспериментальные данные по рамановскому рассеянию света [9]. Используя экспериментальные значения $K_\infty \approx 4.6 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$, $\mu_\infty \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ [25], получаем $\sigma \approx 1/3$. Поскольку мы не располагаем экспериментальным значением параметра $\frac{1}{K_\infty} \frac{\partial K}{\partial p}$ в этих стеклах, как и выше, выберем его таким же, как для RbAg_4I_5 . Полагая, кроме того, что $r^{(n)} \approx 0.7 \text{ nm}$ (подобная величина будет получена далее), легко убедиться в том, что левая часть (9) составляет $\approx 4 \cdot 10^{-2}$. Это и позволяет при вычислении корней уравнения (7) взять

для $c_L^2/(4\tilde{c}_T^2)$ значение $(K_\infty + 4\mu_\infty/3)/(4\mu_\infty)$. Попутно заметим, что относительное изменение ρ в (8) при приведенных выше значениях параметров составляет ≈ 0.01 , и далее будем полагать $\rho = \rho_\infty$.

Прежде чем переходить к конкретному вычислению средних в выражении (1), представим его с помощью (2) в виде

$$I_{ijkl}(\omega) = \sum_n I_{ijkl}(\omega; r^{(n)}),$$

$$I_{ijkl}(\omega; r^{(n)}) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \alpha_{ij}^{(n)}(t) \alpha_{kl}^{(n)*}(0) \rangle, \quad (10)$$

где мы явно учли, что динамические флуктуации коррелированы лишь в пределах каждого из кристаллитов. Далее при интерпретации экспериментальных данных (как это обычно делается [10–13]) ограничимся учетом лишь первого из корней уравнения (7). При вычислении интеграла в (10) используем процедуру, принятую в теории флуктуаций (см., например, [26]), т.е. распространим спадающее со временем решение в области $t > 0$ на область $t < 0$. Другими словами, в первой из них возьмем решение (6), соответствующее Ω , а во второй — решение, соответствующее Ω^* . Используя теперь решение (6) и выражение (4), вычислим интеграл (3). Подставляя результат в (10), можно убедиться в том, что получающийся тензор рамановского рассеяния имеет вид $I_{ijkl}(\omega; r^{(n)}) = \delta_{ij}\delta_{kl}I(\omega; r^{(n)})$, т.е. определяет скалярный тип рассеяния на радиальных колебаниях сферического кристаллита. При этом для интенсивности $I(\omega; r^{(n)})$ находим (промежуточные действия опускаем)

$$I(\omega; r^{(n)}) = 32\pi^2 \left(\frac{a_1}{3} + a_2 \right)^2 \times \langle (A^{(n)})^2 \rangle \frac{r^{(n)}}{c_L \Omega'^2} |\Omega \cos \Omega - \sin \Omega|^2 \times \frac{\Omega''}{[\omega r^{(n)}/(c_L \Omega') - 1]^2 + (\Omega''/\Omega')^2}, \quad (11)$$

где угловыми скобками теперь обозначено термодинамическое среднее от квадрата амплитуды локальных колебаний сферического кристаллита радиуса $r^{(n)}$. Заметим, что в отсутствие затухания ($\Omega'' \rightarrow +0$ в (11)) частотная зависимость $I(\omega; r^{(n)})$ сведется к дельта-функции: $\delta(\omega - c_L \Omega'/r^{(n)})$.

Теперь для c_L следует использовать явную зависимость от $r^{(n)}$ (см. выше). Что же касается a_1 и a_2 , то их возможная зависимость от $r^{(n)}$ учитывалась бы через зависимость ρ от $r^{(n)}$, поскольку, согласно экспериментальным данным [27], электрооптические постоянные определяются показателем преломления стекла, характеризующимся его плотностью. Последнюю, однако, можно считать равной ρ_∞ при $r^{(n)}$ порядка нескольких нанометров (см. оценки выше), что позволяет пренебречь и зависимостью a_1 и a_2 от $r^{(n)}$.

Фигурирующее в (11) среднее дается нормированным функциональным интегралом

$$\langle (A^{(n)})^2 \rangle = \frac{\int \mathcal{D}A^{(n)} (A^{(n)})^2 \exp\left(-\frac{F\{A^{(n)}\}}{T}\right)}{\int \mathcal{D}A^{(n)} \exp\left(-\frac{F\{A^{(n)}\}}{T}\right)}, \quad (12)$$

где вероятность распределения $\exp(-F\{A^{(n)}\}/T)$ выражается через функционал свободной энергии колебаний $F\{A^{(n)}\}$, соответствующий решению (6) при $t = 0$; T — температура. Этот функционал представляет собой интеграл по объему сферы от плотности свободной энергии колебаний, которая в рамках линейной теории упругости [16] определяется квадратичной формой от тензора деформаций $u_{ij}^{(n)}(\mathbf{r}, 0)$. Находя последний с помощью (6) и вычисляя $F\{A^{(n)}\}$, получаем для $\langle (A^{(n)})^2 \rangle$ выражение

$$\langle (A^{(n)})^2 \rangle = \frac{T(r^{(n)})^3}{4\pi K f(\Omega)}, \quad (13)$$

где фигурирует существенно положительная величина

$$f(\Omega) = \frac{3}{2(1+\sigma)} \int_0^1 \frac{du}{u^4} \{ (1-2\sigma)g_1(\Omega u) + \sigma g_2(\Omega u) \}, \quad (14)$$

определяемая интегралом от функций

$$g_1(\Omega u) = \left\{ \text{Re} [\sin(\Omega u)(2 - \Omega^2 u^2) - 2\Omega u \cos(\Omega u)] \right\}^2 + 2 \left\{ \text{Re} [\Omega u \cos(\Omega u) - \sin(\Omega u)] \right\}^2, \quad (15)$$

$$g_2(\Omega u) = \left\{ \text{Re} [\Omega^2 u^2 \sin(\Omega u)] \right\}^2. \quad (16)$$

При вычислении среднего квадрата (13) следует учесть зависимость K и (в принципе) σ от $r^{(n)}$. Однако, как показывают оценки, основанные на экспериментальных данных для RbAg_4I_5 [23], σ зависит от $r^{(n)}$ примерно втрое слабее, чем K , и при численных расчетах будем полагать σ постоянной (напомним, что зависимостью Ω от $r^{(n)}$ можно пренебречь; см. выше).

Для применения полученных результатов для описания экспериментальных данных по рамановскому рассеянию света на локальных модах стекла необходимо задать распределение нанокристаллитов по радиусам. В качестве такого распределения можно воспользоваться логарифмически нормальным [18] (см. также работы [28,29] по пористому кремнию). Заменяя суммирование по n в (10) интегрированием по нормированному логарифмически нормальному распределению в пространстве радиусов \tilde{r} , имеем для интенсивности

рамановского рассеяния

$$I(\omega) = \sum_n I(\omega; r^{(n)}) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \int_0^\infty \frac{d\tilde{r}}{\tilde{r}} \exp\left[-\frac{1}{2\Delta^2} \ln^2\left(\frac{\tilde{r}}{r_0}\right)\right] I(\omega; \tilde{r}), \quad (17)$$

где r_0 и Δ — параметры распределения. Получаемое при этом среднее значение радиуса оказывается равным $\bar{r} = r_0 e^{\Delta^2/2}$. Выражение для рамановского рассеяния света на локальных модах колебаний стекла получается путем подстановки (11) (с использованием (13)) в выражение (17) и перехода в последнем к новой переменной интегрирования. В результате находим

$$I(\omega) = BT\Omega'' \int_{-\infty}^\infty \frac{dv}{(1 + \hat{\kappa} e^{-v})^{3/2}} e^{-v^2/(2\Delta^2) + 4v} \times \frac{1}{[\omega(1 + \hat{\kappa} e^{-v})^{-1/2} e^v/\omega_0 - 1]^2 + (\Omega''/\Omega')^2}, \quad (18)$$

где введены обозначения

$$\omega_0 = \frac{\Omega'}{r_0} \sqrt{\frac{1}{\rho_\infty} \left(K_\infty + \frac{4}{3}\mu_\infty\right)}, \quad \hat{\kappa} = \frac{2\kappa}{K_\infty r_0} \frac{\partial K}{\partial p}, \quad (19)$$

а не зависящие от частоты множители, за исключением T и Ω'' (последний оставлен в явном виде для того, чтобы сделать корректным переход к пределу $\Omega'' \rightarrow +0$), включены в постоянную B .

Из (18) следует, что эффективная ширина спектра будет определяться как шириной (Δ) распределения кристаллитов по радиусам, так и мнимой частью (Ω'') моды их локальных колебаний. С другой стороны, присутствие в (18) параметра $\hat{\kappa}$ отражает роль эффектов, обусловленных поверхностным натяжением нанокристаллитов.

При выводе выражения (18) мы использовали принципы Больцмановской статистики. Однако при низких температурах может стать существенным квантование колебаний, и для описания стоковой составляющей рамановского рассеяния следовало бы, как это обычно принято (см., например, [9]), заменить в (18) T на $\omega[n(\omega, T) + 1]$, где $n(\omega, T)$ — функция распределения Бозе–Эйнштейна [26].

2. Сравнение теории с экспериментальными данными и обсуждение

Выражение (18), представляющее собой основной результат нашей работы, может быть использовано для количественного описания экспериментов по низкочастотному рамановскому рассеянию света на стеклах. Такое описание удобно проводить в терминах безразмерной частоты $\tilde{\omega} = \omega/\omega_{\max}$, выбрав в качестве масштаба по оси абсцисс частоту ω_{\max} , соответствующую

значения параметров теоретической формулы (18), найденные из ее сравнения с экспериментальными [9] спектрами рамановского рассеяния для стекол $(\text{Ag}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}$

y	Δ	Ω''/Ω'	$\hat{\kappa}$	ω_0, cm^{-1}
0.10	0.59	0.4	1	140
0.15	0.59	0.2	1	140
0.20	0.36	0.1	0.7	60
0.20 ^{1}	0.45	0.1	1	90
0.20 ^{2}	0.10	0.1	0.8	30

пику интенсивности рамановского рассеяния, и откладывая по оси ординат безразмерную интенсивность $I(\tilde{\omega})/I(1)$. Для иллюстрации полученных результатов обратимся к экспериментальным данным [9] для стекол $(\text{Ag}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}$ и рассмотрим вначале случаи $y = 0.10, 0.15$. На рисунке, a и b приведены результаты теоретической (по формуле (18), сплошные линии) обработки экспериментальных (точки) спектров рамановского рассеяния света стеклами $(\text{Ag}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}$ с $y = 0.10, 0.15$ при $T = 293 \text{ K}$ [9]. Восстановленные в результате этой обработки значения параметров теории приведены в первых двух строках таблицы.

Прежде всего обратим внимание на усиление роли затухания (рост Ω''/Ω' , см. таблицу) локальных мод колебаний нанокристаллитов при уменьшении концентрации Ag_2O в стеклах $(\text{Ag}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}$ (заметим, что Ω' слабо зависит от y при $y < 1$; при $[c_L/(2c_T)] = 0.9$ в отсутствие затухания первому корню уравнения (7) соответствует значение $\Omega' = 2.62$). В соответствии с нашей трактовкой механизма затухания это означает возрастание роли поверхностных эффектов при уменьшении y , что косвенно свидетельствует в пользу предположения об увеличении среднего размера нанокристаллитов \bar{r} с ростом y . Хотя для $(\text{Ag}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}$ нам неизвестны подобные экспериментальные свидетельства, рост \bar{r} с y экспериментально наблюдался для родственных стекол $(\text{Li}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}$ [19].

При теоретической обработке экспериментальных спектров рамановского рассеяния для стекол $(\text{Ag}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}$ с $y = 0.10$ и 0.15 (см. рисунок) найдено также, что значения параметра Δ для них оказались совпадающими (см. таблицу). Это общее значение $\Delta = 0.59$, естественно, отличается от приведенного в [14,18] „универсального“ значения дисперсии (≈ 0.48) ввиду отличия структуры формулы (18) от простейшего логарифмического нормального распределения, с помощью которого в [14,18] моделировалась форма рамановского спектра стекол в области „бозонного“ пика.

Что касается стекла с $y = 0.20$, то для него с помощью формулы (18) удалось описать экспериментальные данные [9] лишь в области значений приведенной частоты $\tilde{\omega} < 1.4$ (значения параметров в третьей строке таблицы), тогда как для двух других стекол эта область простиралась до значений $\tilde{\omega} \approx 2.3$ (обратим

внимание на существенное отличие значения Δ для случая $y = 0.20$ от значения Δ для $y = 0.10$ и 0.15). Гораздо лучшего описания экспериментального [9] спектра для „аномального“ (с $y = 0.20$) стекла можно было бы достигнуть, если предположить, что приведенная на рисунке, с полоса рамановского рассеяния имеет сложную структуру, т. е. является наложением двух спектральных полос. Проводя разложение на элементарные полосы (несмотря на некоторую условность такой процедуры) и обрабатывая последние по формуле (18), мы получили значения параметров, приведенные в последних двух строках таблицы (верхние индексы {1}, {2} отвечают номерам элементарных полос). Существенно, что значения параметра Δ для обеих элементарных полос этого „аномального“ стекла оказались заметно отличными от значения 0.59, полученного для стекол с $y = 0.10$ и 0.15 .

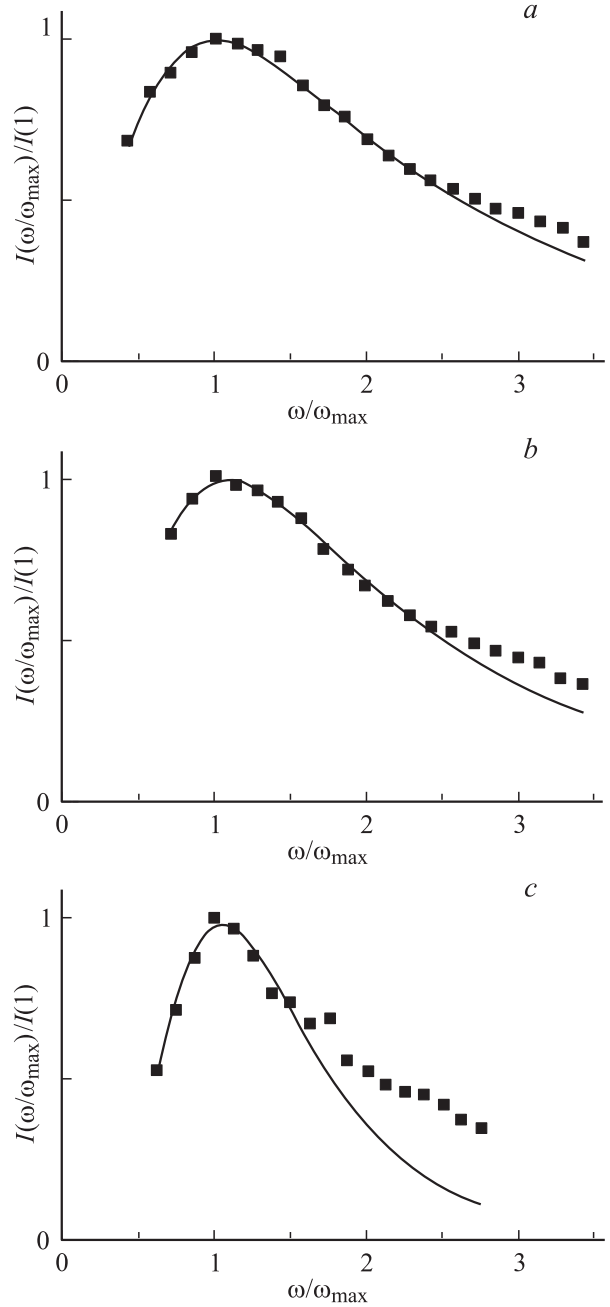
Признаки „аномальности“ стекла с $y = 0.20$ можно усмотреть в том, что, как показывают прямые измерения [30] зависящей от y доли N_4 атомов бора с четырехкратной координацией в стеклах $(Ag_2O)_y(B_2O_3)_{1-y}$, именно при $y \approx 0.2-0.3$ зафиксирован аномальный ход зависимости N_4 от y . Это могло бы означать появление в стекле с $y = 0.20$ помимо кластеров, присутствующих в стеклах с $y = 0.10$ и 0.15 , также нанокристаллитов, в формировании которых участвуют атомы бора с „аномальной“ координацией.

Полезным выводом предложенной теории является следующее. В процессе обработки экспериментальных данных (см. рисунок) было показано, что при варьировании параметров Δ , Ω''/Ω' и ω_0 наименьшие значения среднеквадратичной разницы между теоретической формулой (18) и экспериментальными данными [9] (анализировались экспериментальные точки при $\tilde{\omega} \leq 2$) достигаются при $\tilde{\kappa} \approx 1$ как для стекол с $y = 0.10$ и 0.15 так и для „аномального“ (с $y = 0.20$) стекла. Этому результату можно придать определенный физический смысл, если обратиться к выражению (19), из которого при $\tilde{\kappa} \approx 1$ следует оценка

$$r_0 \approx \frac{2\kappa}{K_\infty} \frac{\partial K}{\partial p}. \quad (20)$$

Наличие безразмерного множителя $2\partial K/\partial p$ в формуле (20) позволяет предположить, что она представляет собой нечто большее, чем простая оценка размерности. Более того, имеются основания утверждать, что этот множитель отнюдь не мал: так, например, для серебросодержащего кристалла $RbAg_4I_5$ он составляет $2\partial K/\partial p \approx 14$ [23]. Если снова принять $\frac{1}{K_{L\infty}} \frac{\partial K_L}{\partial p} \approx 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ [23] и $\kappa \approx 500 \text{ dyn/cm}$ [22] (см. выше), то из (20) получаем $r_0 \approx 0.6 \text{ nm}$. Отсюда для среднего радиуса нанокристаллитов находим $\bar{r} \approx 0.7 \text{ nm}$, что согласуется с приведенной в [9] оценкой длины корреляции в стеклах $(Ag_2O)_y(B_2O_3)_{1-y}$.

Ввиду отсутствия в настоящее время последовательной концепции формирования структуры стеклообразных сред формулу (20) можно было бы рассмотреть



Экспериментальные [9] спектры рамановского рассеяния света (точки) в области частот локальных колебательных мод стекла $(Ag_2O)_y(B_2O_3)_{1-y}$ при 293 К. $y = 0.10$ (a), 0.15 (b), 0.20 (c). Сплошные кривые — расчет по формуле (18) (значения параметров приведены в таблице).

как некое эмпирическое соотношение, в котором численные значения множителей могут зависеть от состава стекла. Поэтому в последовательной теории стеклообразования должна была бы фигурировать оценка, подобная (20), в которой характерный размер структурных неоднородностей определялся бы конкуренцией объемных (логарифмическая производная модуля упругости по давлению) и поверхностных (коэффициент натяжения

на межфазных границах) характеристик стекла. При этом гипотеза [14] о наличии „универсального“ (~ 1 nm) масштаба неоднородностей стекла получила бы определенные основания, если бы связь между κ и $\partial \ln K / \partial p$ оказалась близкой к обратной пропорциональности с коэффициентом, слабо зависящим от состава материала (качественные соображения свидетельствуют в пользу пропорциональности κ и K_∞).

Целью настоящей работы было продемонстрировать роль релаксационных процессов и поверхностных эффектов в локальных колебательных модах стекла, проявляющихся в рамановском рассеянии света. Поэтому выше мы ограничились простейшим случаем, приводящим лишь к скалярному типу рассеяния. Обобщение модели на случай кристаллитов (например, эллипсоидальной формы) привело бы к появлению симметрического вклада в рамановское рассеяние света, который, однако, мы не будем здесь обсуждать.

В заключение сформулируем основные результаты работы. Исходя из представления о локальных модах стекла, обусловленных затухающими колебаниями сферических нанокристаллитов со случайным распределением радиусов, с учетом эффектов кривизны, влияющих на их упругие характеристики, построена теория спектров рамановского рассеяния в частотной области так называемого „бозонного“ пика стекол. На примере стекол семейства $(\text{Ag}_2\text{O})_y(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-y}$ продемонстрирована возможность применения полученных теоретических выражений для количественного описания экспериментальных спектров рамановского рассеяния света. Теоретический анализ этих спектров позволяет восстановить как параметры распределения нанокристаллитов по размерам, так и их релаксационные характеристики, а также выявить признаки аномальной структуры стекла при повышенных значениях y , ранее зафиксированные в независимых экспериментах. В результате была предложена оценка для среднего размера нанокристаллитов, содержащая помимо размерных множителей объемной (модуль упругости) и поверхностной (натяжение на межфазных границах) природы также большой безразмерный фактор (удвоенную производную модуля упругости по давлению). Полученные результаты могут способствовать разрешению дискуссии, возникшей в литературе [19,20] по поводу применимости нанокристаллитной модели к описанию структуры и оптических свойств стеклообразных материалов.

Список литературы

- [1] Рассеяние света в твердых телах. Вып. 2 / Под ред. М. Кардоны, Г. Гюнтеродта. Пер. с англ. Мир, М. (1984).
- [2] A. Fontana, G. Mariotto, E. Cazzanelli, G. Carini, M. Cutroni, M. Federico. Phys. Lett. A **93**, 4, 209 (1983).
- [3] L. Börjesson. Phys. Rev. B **36**, 9, 4600 (1987).
- [4] L. Börjesson, L.M. Torell, S.W. Martin, Ch. Liu, C.A. Angell. Phys. Lett. A **125**, 6–7, 330 (1987).
- [5] L. Börjesson, L.M. Torell, U. Dahlborg, W.S. Howells. Phys. Rev. B **39**, 5, 3404 (1989).
- [6] D.L. Sidebottom. Phys. Rev. B **61**, 21, 14 507 (2000).
- [7] J. Swenson, R.L. McGreevy, L. Börjesson, J.D. Wicks, W.S. Howells. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 3545 (1996).
- [8] J.D. Wicks, L. Börjesson, G. Bushnell-Wye, W.S. Howells, R.L. McGreevy. Physica Scripta T **57**, 127 (1995).
- [9] G. Carini, M. Cutroni, A. Fontana, G. Mariotto, F. Rocca. Phys. Rev. B **29**, 6, 3567 (1984).
- [10] A. Champagnon, B. Andrianasolo, A. Ramos, M. Gandais, M. Allais, J.-P. Benoit. J. Appl. Phys. **73**, 6, 2775 (1993).
- [11] Е.П. Денисов, С.В. Карпов, Е.В. Колобкова, Б.В. Новиков, А.И. Сусликов, Д.Л. Фёдоров, М.А. Ястребова. ФТТ **41**, 7, 1306 (1999).
- [12] А. Гайсин, С.В. Карпов, Е.В. Колобкова, Б.В. Новиков, В.Д. Петриков, А.А. Липовский, Д.Л. Фёдоров, М.А. Ястребова. ФТТ **41**, 8, 1505 (1999).
- [13] A.P. Sokolov, A. Kisliuk, M. Soltwisch, D. Quitmann. Phys. Rev. Lett. **69**, 1540 (1992).
- [14] В.К. Малиновский. ФТТ **41**, 5, 805 (1999).
- [15] L. Börjesson, A.K. Hassan, J. Swenson, L.M. Torell, A. Fontana. Phys. Rev. Lett. **70**, 9, 1275 (1993).
- [16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987).
- [17] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, A.P. Sokolov, V.G. Dodonov. Solid State Commun. **67**, 7, 725 (1988).
- [18] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. УФН **163**, 5, 119 (1993).
- [19] L. Börjesson, A.K. Hassan, J. Swenson, L.M. Torell. Phys. Rev. Lett. **70**, 25, 4027 (1993).
- [20] A.P. Sokolov, A. Kisliuk, M. Soltwisch, D. Quitmann. Phys. Rev. Lett. **70**, 25, 4028 (1993).
- [21] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Гидродинамика. Наука, М. (1986).
- [22] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976).
- [23] L.J. Graham, R. Chang. J. Appl. Phys. **46**, 6, 2775 (1975).
- [24] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982).
- [25] G. Carini, M. Cutroni, M. Federico, G. Tripodo. Phys. Rev. B **32**, 12, 8264 (1985).
- [26] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1976).
- [27] P. Benassi, V. Mazzacurati, G. Ruocco, G. Signorelli. Phys. Rev. B **48**, 9, 5987 (1993).
- [28] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda. Phys. Rev. B **48**, 7, 4883 (1993).
- [29] S. Guha. J. Appl. Phys. **84**, 9, 5210 (1998).
- [30] G. Carini, M. Cutroni, M. Federico, G. Tripodo. Phil. Mag. B **56**, 2, 215 (1987).