

Стеклообразование в аморфном SiO_2 как перколяционный фазовый переход в системе дефектов сети

М. И. Ожован¹⁾

University of Sheffield, Sir Robert Hadfield Building, S1 3JD, UK,

Поступила в редакцию 6 мая 2004 г.

Термодинамические параметры дефектов сети (предположительно дефектных молекул SiO) аморфного SiO_2 были найдены путем анализа вязкости расплава с помощью модели Доремуса. Экспериментальные данные вязкости наилучшим образом соответствуют расчетам с энтальпией и энтропией образования дефектов сети аморфного SiO_2 : $H_d = 220$ кДж/мол и $S_d = 16.13R$. Анализ концентрации дефектов сети с ростом температуры показал, что выше температуры стеклования (T_g) дефекты кластеризуются, образуя динамические перколяционные кластеры. Этот результат согласуется с результатами молекулярного динамического моделирования, что позволяет рассматривать стеклование в аморфном SiO_2 как перколяционный фазовый переход. Ниже T_g геометрия распределения дефектов сети евклидова и имеет размерность $d = 3$. Свыше температуры стеклования геометрия дефектов сети становится неевклидовой с фрактальной размерностью $d_f = 2.5$; T_g может быть рассчитана из условия возникновения перколяции в системе дефектов, что приводит к простой аналитической формуле для температуры стеклования: $T_g = H_d / (S_d + 1.735R)$. Вычисленная температура стеклования (1482 К) отлично согласуется с недавними измерениями T_g для аморфного SiO_2 (1475 К).

PACS: 61.43.-j, 66.20.+d

Перколяционные переходы привлекают большое внимание, поскольку дают объяснение широкому классу явлений [1–3], например, стеклование в спиновых стеклах объясняется на основе теории перколяции [4]. В то же время природа стеклования в оксидных системах не вполне ясна [5–8]. Аморфный SiO_2 в качестве наиболее простого стеклообразующего материала может быть использован для модельных исследований в этой области. Аморфный SiO_2 при температуре выше $T_g = 1475$ К переходит в переохлажденное жидкое состояние, в то время как ниже T_g он находится в стеклообразном твердом состоянии. Какие именно изменения происходят в системе атомов при прохождении через T_g , является предметом многих исследований. Хант предположил, что при температурах выше T_g материал переходит в перколятивный режим течения, в то время как при низких температурах режим диффузионный [5]. Наибольший прогресс в понимании структурных изменений в аморфном материале при прохождении через T_g достигнут на пути использования молекулярного динамического (МД) моделирования [6], в частности на пути изучения многогранников Вороного (аналогов ячейки Вигнера–Зейтца) [7, 8]. МД эксперименты показали, что в жидком состоянии в веществе образуются перколяционные кластеры из

координационных многогранников Вороного низкоплотных атомных конфигураций, в то время как в твердом (стеклообразном) состоянии таких кластеров нет [7]. В то же время, в твердом состоянии образуются перколяционные кластеры из координационных многогранников Вороного высокоплотных (компактных) атомных конфигураций [7, 8]. Поскольку перколяционные кластеры из координационных многогранников Вороного низкоплотных атомных конфигураций существуют только в жидком состоянии, это позволяет установить различие между жидким и твердым (стеклообразном) состояниями аморфных материалов на основе МД экспериментов [7]. В то же время, МД эксперименты показывают, что около температуры стеклования геометрия аморфного материала изменяется из-за образования перколяционных кластеров, которые являются фракталами [2].

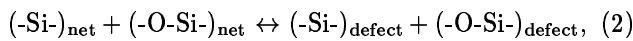
В настоящей работе мы покажем, что в аморфном SiO_2 при прохождении через T_g происходит перколяционный переход в системе дефектов сети, состоящих, предположительно, из дефектных молекул SiO . Более того, этот переход может быть прослежен аналитически, что позволяет получить простое выражение для температуры стеклования. Такая возможность появляется, благодаря модели вязкости Доремуса (Д-модель), которая связывает вязкость аморфного вещества с термодинамическими параметрами дефектов сети [9–11].

¹⁾e-mail: M.Ojovan@sheffield.ac.uk

Аморфное вещество может быть представлено топологически неупорядоченной сетью. Трехмерная сеть аморфного SiO_2 состоит из тетраэдров SiO_4 , взаимосоединенных через мостиковые атомы кислорода. Идеальная сеть аморфного вещества при абсолютном нуле не имеет дефектов, но они появляются при конечных температурах T . Образование дефектов зависит от свободной энергии Гиббса дефекта:

$$G_d = H_d - TS_d, \quad (1)$$

где H_d – энтальпия и S_d – энтропия образования одного моля дефектов. Доремус предположил, что диффузия и вязкое течение в силикатах происходят путем создания дефектных молекул SiO . Создание этих дефектов способствуют появлению пятикоординированных атомов Si и O, что подтверждается экспериментально [9]. В аморфном SiO_2 образование дефектов сети может быть представлено реакцией



где $(-\text{Si-})_{\text{net}}$ и $(-\text{O-Si-})_{\text{net}}$ относятся к сети, а $(-\text{Si-})_{\text{defect}}$ и $(-\text{O-Si-})_{\text{defect}}$ являются дефектами разрыва сети. Пусть концентрация элементарных блоков сети C_0 , а концентрация дефектов $[(-\text{Si-})_{\text{defect}}] = [(-\text{O-Si-})_{\text{defect}}] = C_d$, тогда $[(-\text{Si-})_{\text{net}}] = [(-\text{O-Si-})_{\text{net}}] = (C_0 - C_d)$. Константа равновесия реакции (2) зависит от изменения энергии Гиббса $G = 2G_d$:

$$K = \exp(-\Delta G/RT). \quad (3)$$

Следовательно, равновесное содержание дефектов задается (см. также [11, 12])

$$C_d = C_0 \frac{\exp(-G_d/RT)}{1 + \exp(-G_d/RT)}. \quad (4)$$

Для вычисления концентрации дефектов сети аморфного SiO_2 необходимы численные значения энтальпии H_d и энтропии S_d образования дефектов. Для их нахождения воспользуемся тем, что значения H_d и S_d входят в выражение для вязкости в Д-модели [10, 11]:

$$\eta(T) = \frac{kT}{6\pi r D_0} \exp\left(-\frac{S_m}{R}\right) \times \exp\left(\frac{H_m}{RT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{S_d}{R}\right) \exp\left(\frac{H_d}{RT}\right)\right], \quad (5)$$

где k – константа Больцмана, r – радиус дефекта, $D_0 = f\alpha\lambda^2\nu$, f – корреляционный фактор, α – параметр симметрии, λ – расстояние прыжка, ν – частота, S_m и H_m – энтропия и энтальпия движения дефектов. Обработав экспериментальные данные вязкости, можно получить точные значения как

H_d так и S_d . Результаты этого анализа показаны на рис.1, где даны вычисленная по формуле (5) вязкость

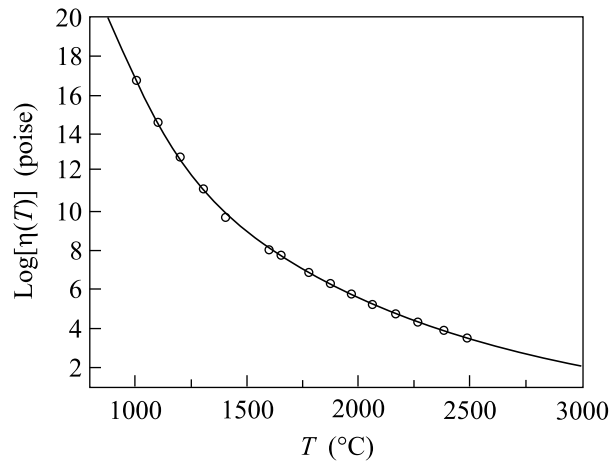


Рис.1. Вязкость аморфного SiO_2 : расчетная кривая вычислена по формуле (5), а экспериментальные данные взяты из работ [13, 14]

аморфного SiO_2 и экспериментальные данные вязкости из работ [13, 14]. Наилучшее соответствие расчетных данных вязкости по формуле (5) и экспериментов [13, 14] обеспечиваются численными значениями $H_d = 220$ кДж/мол и $S_d = 16.13R$, где R – универсальная газовая постоянная. Отметим, что полученное значение $H_d = 220$ кДж/мол практически равно половине прочности единичной связи Si в SiO_2 (443 кДж/мол [15]), что согласуется с физическим смыслом этой величины.

Рассмотрим теперь эволюцию концентрации дефектов сети аморфного SiO_2 с ростом температуры. Результаты расчета относительной концентрации дефектов сети, $\rho = C_d/C_0$, с помощью формулы (4) показан на рис.2

Кластеризация дефектов маловероятна, пока концентрация дефектов мала, однако по мере роста концентрации образование кластеров становится все более вероятным. Относительная концентрация дефектов является функцией температуры $\rho(T) = C_d/C_0$ и увеличивается по мере роста T . Перколяционный кластер из дефектов сети образуется при достижении относительной концентрации дефектов, равной $\rho = C_d/C_0$ критического значения плотности:

$$\rho(T) = \rho_c. \quad (6)$$

Критическое значение плотности для трехмерного пространства задается инвариантом Шера-Заллена $\vartheta_c = 0.15 \pm 0.01$ [1, 16]. Таким образом, с помощью уравнения (6) можно найти температуру перколяционного перехода. Учитывая, что в равновесии $\rho(T)$

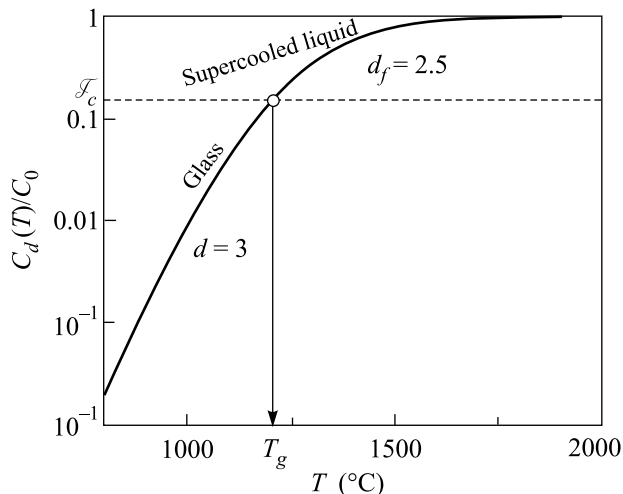


Рис.2. Концентрация дефектов сети в аморфном SiO₂. Свыше T_g геометрия дефектов становится фрактальной с размерностью d_f = 2.5

можно найти из (4), для температуры стеклования находим:

$$T_g = \frac{H_d}{S_d + R \ln[(1 - \vartheta_c)/\vartheta_c]} \quad (7)$$

При температурах $T < T_g$ перколяционного кластера нет и геометрия дефектов сети остается евклидовой ($d = 3$), но при $T > T_g$ образуется перколяционный кластер с фрактальной геометрией размерности $d_f = 2.5$ [2]. Дефекты сети мобильны, поэтому перколяционный кластер на самом деле динамичен (из данных вязкости и формулы (5) следует, что энтальпия движения дефектов сети $H_m = 525$ кДж/мол). Динамические перколяционные кластеры с размерностью $d_f = 2.6$ наблюдались экспериментально в эмульсиях [17]. Существенно также, что релаксационные процессы вблизи порога протекания неэкспоненциальны и описываются законом Кольрауша [2–5]. При $T > T_g$ аморфный SiO₂ является переохлажденной жидкостью, ниже T_g он переходит в стекло-

образное состояние. Формула (7) дает для аморфного SiO₂ $T_g = 1482$ К. Это значение лишь немного выше известных значений $T_g = 1450$ К (см., например, [6]). Оно, однако, практически совпадает с недавно измеренной методами сканирующей калориметрии температурой $(T_g)_{\text{exp}} = 1475$ К [18].

Таким образом, стеклование в аморфном SiO₂ может быть рассмотрено как перколяционный переход в системе дефектов сети (предположительно дефектных молекул SiO) с изменением геометрии дефектов от фрактальной в жидком состоянии к евклидовой в стеклообразном состоянии.

1. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
2. M. V. Isichenko, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 961 (1992).
3. M. I. Klinger, *Phys. Rep.* **165**, 275 (1988).
4. I. Campbell, P.-O. Mari, and A. Alegria, and J. Colmenero, *Europhysics News* **3/4**, 46 (1998).
5. A. G. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids* **274**, 93 (2000).
6. K. Binder, *J. Non-Cryst. Solids* **274**, 332 (2000).
7. N. N. Medvedev, A. Geider, and W. Brostow, *J. Chem. Phys.* **93**, 8337 (1990).
8. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко, *Письма в ЖЭТФ* **76**, 115 (2002).
9. R. H. Doremus, *J. Appl. Physics* **92**, 7619 (2002).
10. М. И. Ожован, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 97 (2004).
11. M. I. Ojovan and W. E. Lee, *J. Appl. Phys.* **95**, 3803 (2004).
12. J. W. Haus and K. W. Kehr, *Phys. Rep.* **150**, 263 (1987).
13. G. Urbain, Y. Bottinga, and P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**, 1061 (1982).
14. G. Hetherington, K. H. Jack, and J. C. Kennedy, *Phys. Chem. Glasses* **5**, 130 (1964).
15. Н. М. Павлушкин, *Основы технологии ситаллов*, М.: Стройиздат, 1979.
16. H. Scher and R. Zallen. *J. Chem. Phys.* **53**, 3759 (1970).
17. М. И. Ожован, *ЖЭТФ* **104**, 4021 (1993).
18. R. Bruning, *J. Non-Cryst. Solids* **330**, 13 (2003).