

Прямое исследование механизма образования уплотненных стекол SiO_2 под давлением

Ф. С. Елькин, В. В. Бражкин¹⁾, Л. Г. Хвостанцев, О. Б. Циок, А. Г. Ляпин

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 6 марта 2002 г.

Выполнены прямые измерения объема стеклообразного $\alpha\text{-SiO}_2$ при сжатии до 9 ГПа при высоких температурах до 730 К как при увеличении, так и при снятии давления. Установлено, что остаточное уплотнение стекла $\alpha\text{-SiO}_2$ после обработки высокими давлениями связано с необратимым превращением, сопровождаемым небольшим изменением объема непосредственно под давлением. Новая аморфная модификация имеет значительно более высокий объемный модуль (на 80% больше исходного значения), в результате чего остаточное уплотнение при нормальных условиях может достигать 18%. Показано, что с ростом температуры давление превращения смещается в область низких давлений около 4 ГПа. Сделан вывод о существовании в $\alpha\text{-SiO}_2$ по крайней мере двух фазовых превращений при сжатии, сопровождающихся перестройкой структуры. Предложена неравновесная фазовая диаграмма стеклообразного SiO_2 , объясняющая все имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные и подтверждаемая существующими результатами моделирования.

PACS: 62.50.+p, 64.70.Pf

1. Структурные фазовые переходы в кристаллах при изменении давления P и температуры T – явление достаточно хорошо изученное как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения. Вместе с тем природа и особенности превращений в аморфных твердых телах и стеклах остаются во многом неясными [1–3]. Исследования превращений под давлением в таком классическом стекле, как $\alpha\text{-SiO}_2$, привлекают, пожалуй, наибольший интерес [4–12]. Несмотря на предпринятые значительные экспериментальные и теоретические усилия, проблема описания превращений в $\alpha\text{-SiO}_2$ при сжатии остается во многом неразрешенной [1–21]. Причины этого связаны не только с принципиальными проблемами, возникающими при описании фазовых переходов в разупорядоченных системах [2], но и с достаточно сложной фазовой диаграммой кристаллического кремнезема [4, 22, 23], на которой при низких давлениях стабильными являются хорошо известные фазы SiO_2 : α - и β -модификации кварца, кристобалита и тридимита, при больших давлениях $P > 3$ ГПа устойчивой фазой становится коэзит, а начиная с давлений около 10 ГПа и вплоть до ~ 50 ГПа, стабильной модификацией кремнезема является стишовит. Во всех фазах низкого давления атомы кремния имеют тетраэдрическое окружение ($Z = 4$) из двухвалентных атомов кислорода, но коэзит является заметно более плотной фазой, так как имеет топологически более плотную

упаковку тетраэдров SiO_4 [4]. В еще более плотном стишовите (структура рутила) атомы кремния находятся в октаэдрическом окружении ($Z = 6$), а кислород трехвалентен [4].

Во многом неясной является природа остаточного уплотнения стеклообразного кремнезема $\alpha\text{-SiO}_2$ при сжатии, которое сохраняется после сброса давления и возникает под давлением как постепенный процесс около 8–10 ГПа при комнатной температуре [4–7, 9, 15] и уже при давлениях 2–3 ГПа – при высоких температурах 700–1100 К [6]. Максимальное остаточное уплотнение в стеклообразном SiO_2 при нормальных условиях достигает в экспериментах величины $\Delta\rho/\rho = (16 - 20)\%$ [4–7, 10, 24, 25] при обработке давлением 16–18 ГПа при комнатной температуре, 7–8 ГПа – в области температур 800–900 К и соответственно 4–5 ГПа – при $T \sim 1000$ К [4–7, 10, 24–26]. Уплотненные стекла SiO_2 имеют значительно отличающиеся от исходных стекол упругие модули и оптические характеристики [4–7, 9, 27]. Важно отметить, что уплотненные стекла при нормальных условиях имеют также преимущественно тетраэдрическое окружение из атомов кислорода, причем длины связей практически не изменяются, при этом средний угол Si–O–Si несколько уменьшается [10, 24, 28]. При нормальном давлении уплотненное стекло релаксирует при нагревании к исходному по плотности состоянию в широкой области температур от 700 К до 1200 К и с малыми энергиями активации [6, 29].

¹⁾e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

В последние годы исследования структуры [11], спектров рамановского и бриллюэновского рассеяния [7–9, 12] α -SiO₂, а также результаты компьютерного моделирования [16–21] показали, что в интервале давлений 12–40 ГПа при комнатных температурах в α -SiO₂ происходит растянутое превращение с изменением ближнего порядка, при этом среднее координационное число ближайших соседей для кремния плавно возрастает от ≈ 4 до ≈ 6 . При этом превращение является в значительной степени обратимым, и после снятия давления координационное число для атомов Si возвращается практически к исходному значению ≈ 4 [10, 16–21, 24, 28].

К настоящему времени было неясно, имеет ли данное превращение с существенной перестройкой ближнего порядка от тетраэдрического к октаэдрическому какое-либо отношение к остаточному уплотнению стекла после сброса давления. Было также неизвестно, насколько общая природа у процессов, приводящих к уплотнению стекла при высоких давлениях $P > 10$ ГПа при комнатной температуре и к уплотнению при давлениях $P \approx 4$ –6 ГПа при высоких температурах. Отметим, что прямые (in situ) измерения объема α -SiO₂ под давлением в условиях, приводящих к необратимому уплотнению стекла, ранее практически не проводились. Лишь недавно прямыми измерениями [15] была установлена логарифмическая релаксация объема на начальном этапе необратимого уплотнения α -SiO₂ при комнатной температуре ($P \approx 9$ ГПа). Когда данная статья готовилась к публикации, вышла работа [26], в которой сообщается о прямых измерениях объема α -SiO₂ при нагревании при $P = 3.6$ ГПа, где наблюдалась значительная объемная аномалия в достаточно узкой температурной области $T \approx 880$ –960 К.

В данной работе были проведены прямые измерения плотности стеклообразного кремнезема α -SiO₂ при высоких давлениях до 9 ГПа и температурах до 730 К как при увеличении, так и при уменьшении давления. Полученные экспериментальные результаты и анализ литературных данных позволяют сформулировать принципиально новую концепцию неравновесной фазовой диаграммы стеклообразного SiO₂.

2. Исходные образцы стеклообразного кремнезема представляли собой параллелепипеды ($3 \times 2 \times 2$ мм) из беспористого стекла с плотностью $\rho = 2.21$ г/см³. Для измерения объема образцов при высоком давлении использовался тензометрический метод, первоначально разработанный для измерений под давлением при комнатной температуре [30]. По абсолютной точности измерения объема этот метод сравним с рентгеновским (для кристаллов), а его относитель-

ная чувствительность на несколько порядков величины выше. Для проведения измерений при высоких температурах в методику [30] были внесены значительные изменения. Подробности методики будут опубликованы отдельно.

Для создания высокого давления использовались аппараты типа тороид [31] с рабочим объемом ~ 1 см³, позволяющие проводить измерения в гидростатических условиях до давлений 10 ГПа с точным контролем величины давления при высоких температурах. В качестве передающей среды применялась смесь пентан – петролейный эфир (3:2), сохраняющая гидростатичность примерно до 6 ГПа при комнатной температуре. В области более высоких давлений эта смесь использовалась только при высоких температурах, соответственно в области ее гидростатичности. Скорость изменения давления и температуры в экспериментах составляла 0.05 ГПа/мин и 0.3 К/с, соответственно.

3. На рис.1а и с представлены зависимости относительного изменения объема образцов α -SiO₂ под давлением. Разрывы на кривых в области давлений 1.8–3.7 ГПа соответствуют этапам нагрева и охлаждения образца. Для сравнения также приведены зависимости, полученные при комнатной температуре [15]. При увеличении давления, начиная с некоторого момента, происходит отклонение зависимостей объема от стандартного регулярного поведения, соответствующего линейному изменению объемного модуля. Особо отчетливо эта особенность видна по смягчению объемного модуля (рис.1b и d), зависимость которого от давления была получена численным дифференцированием кривых для объема. Чем выше температура, тем раньше наблюдается аномалия сжимаемости, начиная с давлений ≈ 5.7 и ≈ 6.7 ГПа при температурах 475 К и 545 К, соответственно. На рис.2а область аномального поведения объема аморфного SiO₂ показана в увеличенном масштабе. Важно отметить, что величина аномалии объема при высоком давлении составляет всего $\approx 0.7\%$ и $\approx 1.5\%$ при 475 К и 545 К, соответственно.

При снижении давления зависимость объема α -SiO₂ становится существенно необратимой, что обусловлено меньшей сжимаемостью стекла в новом состоянии. В результате при нормальных условиях наблюдается большое остаточное уплотнение ($\approx 5\%$ и $\approx 12\%$ для экспериментов на рис.1а и с, соответственно). Действительно, из полученных в настоящей работе данных следует, что даже при неполном превращении значения модуля сжатия стекла в новом состоянии (рис.1b и d) превышают соответствующие величины для исходного состо-

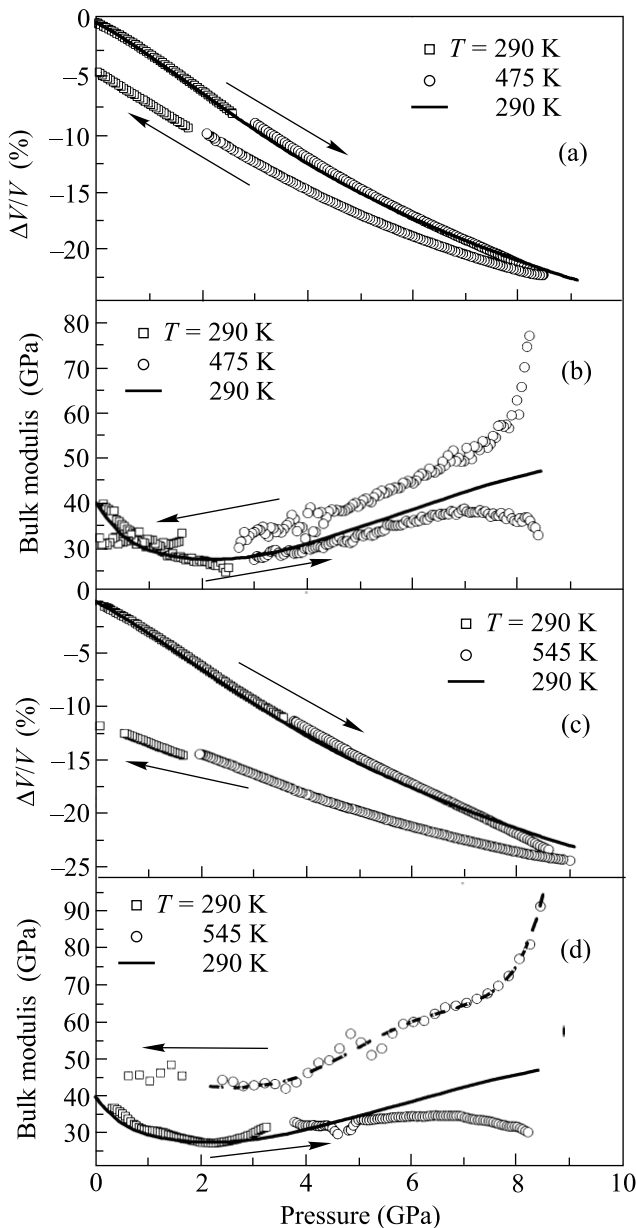


Рис.1. Зависимость относительного объема (а и с) в циклах сжатия и разгрузки α -SiO₂ (начальный и конечный участки измерялись при комнатной температуре) и соответствующие зависимости объемного модуля (b и d), полученные численным дифференцированием кривых объема (для $T = 475$ К дифференцирование осуществлялось непосредственно, а при $T = 545$ К уровень шумов возрос и перед дифференцированием кривая сглаживалась). Для сравнения приведены данные, соответствующие сжатию α -SiO₂ при комнатной температуре

яния при тех же давлениях почти в 1.5 раза, что согласуется с литературными данными [4, 7, 9, 12].

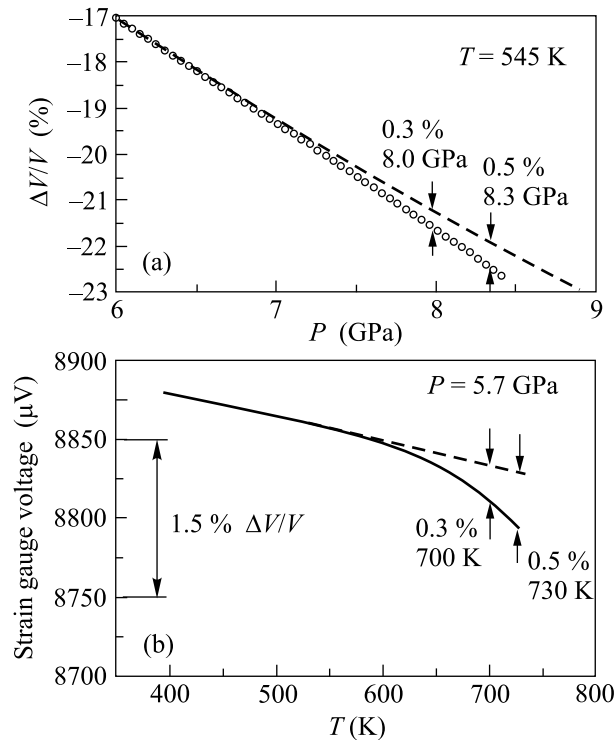


Рис.2. Увеличенные фрагменты зависимости относительного объема от давления (а) и температуры (b) в области аномалии, связанной с необратимым уплотнением α -SiO₂. Во втором случае, поскольку в области температур до 730 К калибровочных экспериментов не проводилось, эти данные не пересчитывались в относительное изменение объема, однако величина аномалии и ее начало около 600 К на основании полученных результатов определяются достаточно надежно

Термобарическая обработка образца α -SiO₂ при высоком давлении 8.6 ГПа и максимально возможной для применявшейся жидкости температуре 870 К позволила получить образец с максимальным остаточным уплотнением 18%, что соответствует рекордным значениям остаточного уплотнения, наблюдавшимся ранее [5, 6, 10, 24, 25], а значит, и позволяет оценить ширину перехода в новое уплотненное состояние стекла. Прецизионные измерения упругих свойств стекол с максимальным остаточным уплотнением, проведенные нами при нормальных условиях ультразвуковым методом, дали значения объемного модуля $B = 68.1$ ГПа и модуля сдвига $G = 45.1$ ГПа, что значительно выше соответствующих значений для исходного стекла $B = 38.6$ ГПа и $G = 29.7$ ГПа.

При нагревании α -SiO₂ в области высоких давлений также наблюдалось аномальное уплотнение стекла. На рис.2b представлена огибающая четырех циклов нагрева-охлаждения при давлении 5.7 ГПа. Сум-

мируя результаты всех экспериментов по прямому измерению объема α -SiO₂, удалось достаточно точно определить на фазовой диаграмме область структурного перехода в более плотную модификацию α -SiO₂, включая как начало процесса, так и его более интенсивную фазу (рис.3). Экстраполяция полученных

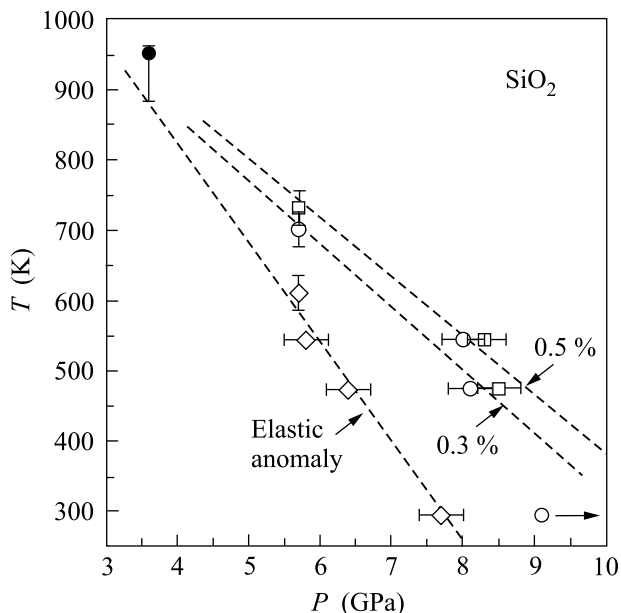


Рис.3. Экспериментальные точки, соответствующие началу упругой аномалии (\diamond) и степени сжатия под давлением в 0.3% (\circ) и 0.5% (\square), позволяют определить на диаграмме давление – температура область необратимого превращения α -SiO₂ в более плотное стекло (штриховые линии). Точка при $P = 3.6$ ГПа соответствует переходу по данным [26]

в настоящей работе данных в область высоких температур (рис.3) указывает, что при высоких температурах вблизи температуры кристаллизации структурное уплотнение α -SiO₂ должно наблюдаться вблизи 3–4 ГПа, что хорошо согласуется с данными недавней работы [26]. Изохронный отжиг полученных уплотненных стекол при нормальном давлении позволил оценить температурный интервал обратного превращения в менее плотное стекло, соответственно 1000–1100 К (для скорости отжига 20 К/мин).

4. На основании полученных результатов можно сделать ряд принципиальных выводов.

Во-первых, превращение в α -SiO₂, приводящее к остаточному уплотнению стекла, сопровождается непосредственно под давлением незначительными объемными изменениями (единицы процентов) и является полностью необратимым. Формально основная часть остаточного уплотнения стекла при нормаль-

ных условиях связана с заметно меньшей сжимаемостью α -SiO₂ после превращения (рис.1), причем при атмосферном давлении стекло с максимальным остаточным уплотнением 18% имеет на 80% более высокий, чем исходное стекло, модуль объемного сжатия.

Во-вторых, стало очевидным, что процессы, приводящие к необратимому уплотнению α -SiO₂, с одной стороны, после сжатия при комнатной температуре выше 9 ГПа, а с другой стороны, при высоких температурах и меньших давлениях порядка 5–7 ГПа, связаны с одним и тем же структурным превращением.

Следовательно, переход, сопровождающийся изменением координационного числа атомов кремния в α -SiO₂ от 4 до 6, наблюдавшийся при комнатных температурах в диапазоне давлений от 10 до 40 ГПа, не имеет отношения к необратимому остаточному уплотнению стекла. Таким образом в α -SiO₂ в области давлений до 40 ГПа должно существовать по крайней мере два превращения, растянутых в той или иной степени по давлению и температуре и сопровождаемых заметными изменениями структуры и свойств (рис.4). Первое превращение происходит без заметного изменения тетраэдрической (для атомов Si) структуры ближнего порядка, аналогично фазовому переходу кварц–коэсит, и при комнатной температуре является необратимым, что и приводит к остаточному уплотнению. Второе превращение происходит при более высоких давлениях, сопровождается изменением координации атомов кремния от тетраэдрической к октаэдрической, аналогично фазовому переходу коэсит–стишовит, и при комнатной температуре является обратимым. На рис.4а представлена диаграмма обоих превращений в α -SiO₂, построенная на основе экспериментальных результатов настоящей работы и литературных данных.

Данные два превращения при комнатной температуре в значительной степени перекрываются по давлению, тогда как обратные переходы разнесены (рис.4), что и приводило ранее к ошибочным заключениям о возможной взаимосвязи остаточного уплотнения в α -SiO₂ и превращения при высоких давлениях со сменой структуры ближнего порядка.

Первое превращение из “кварцевого” тетраэдрического стекла в уплотненное тетраэдрическое стекло, очевидно, сопровождается не только изменением степени упаковки тетраэдров SiO₄, но и изменением топологии связности тетраэдров между собой. Подобный сценарий подтверждается моделированием чисто тетраэдрического стекла при сжатии [16]. В соответствии с настоящими экспериментальными данными топологические изменения в структуре среднего порядка под давлением не сопровождаются зна-

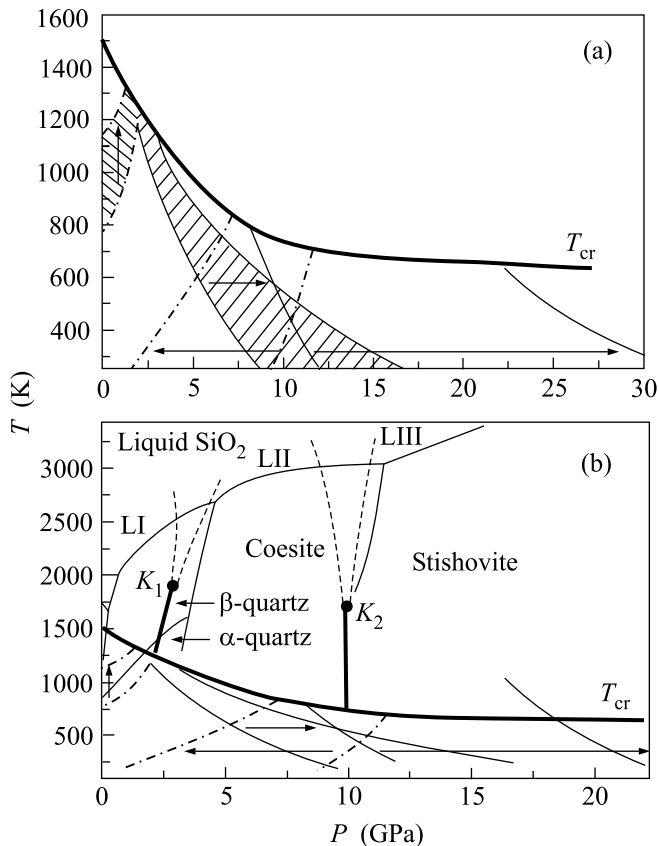


Рис. 4. (а) Фазовая диаграмма превращений стеклообразного SiO_2 ниже температуры кристаллизации T_{cr} (кривая построена по данным [6, 10, 25, 26, 32]). Полученные данные указывают на существование двух переходов: между обычной и уплотненной тетраэдрическими фазами (заштрихованные области, соответствующие прямому и обратному переходам) и между уплотненной тетраэдрической и октаэдрической (незаполненные области). Области прямых переходов ограничены сплошными линиями, обратных – штрих-пунктирами. Границы областей переходов нарисованы с определенной долей условности. Стрелки поясняют направления соответствующих переходов. (б) Термодинамическая фазовая диаграмма SiO_2 [22, 23] и гипотетическая диаграмма жидкого SiO_2 , на которой существуют два возможных фазовых перехода 1-го рода в переохлажденном жидком состоянии и две соответствующие критические точки (K_1 и K_2). Фазовым переходам жидкость – жидкость соответствуют уширенные области структурной перестройки в обычной жидкости (между состояниями LI, LII и LIII), а ниже температуры T_{cr} переходы между аморфными состояниями, отмеченные в соответствии с диаграммой (а)

чительным уплотнением упаковки тетраэдров, однако изменение связей между различными тетраэдра-

ми приводит к существенному изменению сжимаемости. Естественно ожидать в уплотненном тетраэдрическом стекле значительного количества четырехкратных колец из связанных тетраэдров SiO_4 , как в коэсите, а параметром порядка для перехода может служить средний угол Si–O–Si между тетраэдрами.

Второе превращение в октаэдрическое “стишовитное” стекло сопровождается перестройкой типа атомной упаковки стекла и, очевидно, связано с неустойчивостью тетраэдрического ближнего порядка. Возможно, в качестве параметра порядка для этого превращения в стекле может выступать угол скручивания тетраэдров SiO_4 [33].

Наличие двух различных превращений в $\alpha\text{-SiO}_2$ позволяет объяснить практически все имеющиеся к настоящему времени экспериментальные факты о поведении стеклообразного кремнезема при сжатии [4–12] и хорошо согласуется с существующими модельными расчетами [16–21]. При этом снимаются все существовавшие противоречия в интерпретации результатов различных работ. В частности, недавно [19, 20] при исследовании методом молекулярной динамики $\alpha\text{-SiO}_2$ при сжатии в первой работе [19] фактически анализировался второй обратимый переход в октаэдрическое стекло, в то время как в последующей публикации [20] был проведен термодинамический анализ превращения между фазами тетраэдрического стекла низкой и высокой плотности, которое происходит при относительно невысоких давлениях.

Вывод о существовании двух превращений в $\alpha\text{-SiO}_2$ (рис.4а) позволяет сделать еще ряд предположений относительно фазовой диаграммы SiO_2 (рис.4б). Естественно полагать существование двух соответствующих превращений в расплаве SiO_2 , что также косвенно подтверждается известными литературными данными [34–37], где первый переход проявляется по изменению степени уплотнения стекол, получаемых закалкой из расплава под давлением [34], а второй связан с существенной перестройкой атомного ближнего порядка и определяет аномалии свойств расплава SiO_2 [35–37]. В свою очередь, это позволяет предположить возможное существование двух фазовых переходов 1-го рода и соответствующих критических точек в переохлажденном жидком SiO_2 (рис.4б).

Таким образом, в стеклообразном кремнеземе при сжатии существует, по крайней мере, два последовательных превращения со значительными изменениями объема и структуры, причем первое превращение связано с изменением упаковки тетраэдров SiO_4 и при комнатной температуре является необратимым, в то время как второе соответствует смене координа-

ции атомов кремния на октаэдрическую и обратимо при комнатной температуре. При низких температурах данные превращения существенно перекрываются, в то время как при высоких – они, по-видимому, разнесены по давлению. Наличие двух переходов в аморфном и, соответственно, жидком состоянии – явление, которое, возможно, присуще и другим веществам, для которых в кристаллическом состоянии существует иерархия фазовых переходов, включающая смену топологии субмолекулярного упорядочения, а затем изменение ближнего порядка и типа упаковки атомов. Например, наличие второго перехода между аморфными фазами можно ожидать в случае H_2O при более высоких давлениях и низких температурах.

Авторы признательны С. М. Стишову, С. В. Поповой, М. Гримсдичу (M. Grimsditch), И. Катаяме (Y. Katayama) и Д. Лаксу (D. Lacks) за плодотворное обсуждение результатов, а также А. Г. Глазову за помощь в измерении упругих свойств стекол. Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 01-02-16557 и # 02-02-16298), грантами Президента РФ “Молодые доктора наук” (# 00-15-99308) и “Ведущие научные школы” (# 00-15-96593), а также грантом ИНТАС # 00-807.

1. А. Г. Ляпин, В. В. Бражкин, Е. Л. Громницкая и др., УФН **169**, 1157 (1999).
2. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, S. V. Popova, and R. N. Voloshin, *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances*, Eds. V. V. Brazhkin et al., Kluwer, Dordrecht, 2002.
3. A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, E. L. Gromnitskaya et al., *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances*, Eds. V. V. Brazhkin et al., Kluwer, Dordrecht, 2002.
4. R. J. Hemley, C. T. Prewitt, and K. J. Kingma, *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, Eds. R. J. Hemley, C. T. Prewitt, and G. V. Gibbs, Reviews in Mineralogy, Vol. 29, Mineralogical Society of America, Washington, 1994, p. 41.
5. P. W. Bridgman and I. Simon, J. Appl. Phys. **24**, 405 (1953).
6. H. M. Cohen and R. Roy, Phys. Chem. Glasses **6**, 149 (1965).
7. M. Grimsditch, Phys. Rev. Lett. **52**, 2379 (1984).
8. R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, and B. O. Mysen, Phys. Rev. Lett. **57**, 747 (1986).
9. M. Grimsditch, Phys. Rev. **B34**, 4372 (1986).
10. Th. Gerber, B. Himmel, H. Lorenz, and D. Stachel, Cryst. Res. Technol. **23**, 1293 (1988).
11. C. Meade, R. J. Hemley, and H. K. Mao, Phys. Rev. Lett. **69**, 1387 (1992).
12. C. S. Zha, R. J. Hemley, H. K. Mao et al., Phys. Rev. **B50**, 13105 (1994).
13. E. M. Stolper and T. J. Ahrens, Geophys. Res. Lett. **14**, 1231 (1987).
14. V. G. Karpov and M. Grimsditch, Phys. Rev. **B48**, 6941 (1993).
15. O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, Phys. Rev. Lett. **80**, 999 (1998).
16. L. Stixrude and M. S. T. Bukowinski, Phys. Rev. **B44**, 2523 (1991).
17. J. S. Tse, D. D. Klug, and Y. Le Page, Phys. Rev. **B46**, 5933 (1992).
18. R. J. Della Valle and E. Venuti, Phys. Rev. **B54**, 3809 (1996).
19. D. J. Lacks, Phys. Rev. Lett. **80**, 5385 (1998).
20. D. J. Lacks, Phys. Rev. Lett. **84**, 4629 (2000).
21. E. Demiralp, T. Cagin, and W. A. Goddard III, Phys. Rev. Lett. **82**, 1708 (1999).
22. Е. Ю. Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*, Справочник, т. 2, Москва, Металлургия, 1988, с. 173 [E. Yu. Tonkov, *High Pressure Phase Transformations, A Handbook 1-2*, Gorgon and Breach, Philadelphia, 1992, p. 601].
23. V. Swamy, S. K. Saxena, B. Sundman, and J. Zhang, J. Geophys. Res. **99**, 11787 (1994).
24. S. Susman, K. J. Volin, D. L. Price et al, Phys. Rev. **B43**, 1194 (1991).
25. Y. Inamura, M. Arai, N. Kitamura et al., Physica **241B**, 903 (1998).
26. G. D. Mukherjee, S. N. Vaidya, and V. Sugandhi, Phys. Rev. Lett. **87**, 195501 (2001).
27. P. McMillan, B. Piriou, and R. Couty, J. Chem. Phys. **81**, 4234 (1984).
28. R. A. B. Devine, R. Dupree, I. Farnan, and J. J. Capponi, Phys. Rev. **B35**, 2560 (1987).
29. J. D. Mackenzie, J. Amer. Ceram. Soc. **46**, 470 (1963).
30. O. B. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, High Press. Res. **10**, 523 (1992).
31. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, High Temp. – High Press. **9**, 637 (1977).
32. K. Suito, M. Miyoshi, and A. Onodera, High Press. Res. **16**, 217 (1999).
33. С. В. Горяйнов, Н. Н. Овсяк, Письма в ЖЭТФ **69**, 431 (1999).
34. M. Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 3706 (1990).
35. E. Ohtani, F. Taulelle, and C. A. Angell, Nature **314**, 78 (1985).
36. J. Zhang, R. C. Liebermann, T. Gasparik et al., J. Geophys. Res. **98**, 19785 (1993).
37. I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P. H. Poole, Phys. Rev. **E63**, 11202 (2000).