

Неупорядоченные твердые тела: универсальные закономерности в структуре, динамике и явлениях переноса

© В.К. Малиновский

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

E-mail: malinovsky@iae.nsk.su

Неупорядоченные материалы (стекла и аморфные тела, расплавы, полимеры, биологические среды и т.д.) представляют собой важный класс объектов. Оказалось, что несмотря на хаос, с которым обычно ассоциируется их структура, для стекол и аморфных тел различной природы (полупроводниковых, диэлектрических, металлических) есть универсальный пространственный масштаб ~ 1 nm — параметр порядка, который может сыграть для теории столь же важную роль, как элементарная ячейка для кристаллов. Беспорядок в неупорядоченных телах не абсолютный — присущая кристаллам периодичность в расположении атомов сохраняется в пределах нескольких координационных сфер, а далее каким-то образом нарушается. Характер нарушения порядка позволяет отличить стекла от аморфных тел по виду функции корреляции структуры. Неоднородности, о которых идет речь, не экзотические единичные образования, не аналоги дефектов в кристаллах, а фрагменты, из которых целиком построены аморфные тела и стекла. Пространственная неоднородность неупорядоченных тел с характерным масштабом ~ 1 nm приводит к появлению универсальных характерных особенностей в колебательных свойствах, меняет механизм релаксации электронного возбуждения, определяет специфику переноса зарядов.

С точки зрения фундаментальной науки проблема структуры аморфных тел и стекол является одной из основных в физике твердого тела. Как устроен мир в условиях беспорядка, с которым обычно ассоциируют эти вещества? Ответить на этот вопрос ничуть не проще, чем на многие фундаментальные вопросы астрофизики и физики элементарных частиц.

Из всех состояний вещества своим геометрическим порядком в расположении атомов на достаточно больших расстояниях резко выделяется только кристаллическое состояние. Это позволило достичь крупных успехов в познании кристаллического состояния экспериментальными методами и создать удовлетворительные теоретические модели. Однако некристаллические материалы (а это огромное множество используемых в практике аморфных тел, стекол и жидкостей) не обладают такой упорядоченностью, если подходить к ним с "кристаллическими" мерками. Создается ощущение, что никакой универсальности в их строении нет, и единственное, что можно сделать — изучать каждое вещество, пытаясь построить модель его структуры и найти индивидуальные признаки для управления свойствами. Подход этот не выглядит продуктивным, но широко распространен.

Хорошо известно, что все аморфные материалы с самыми различными типами ближнего порядка (ковалентные сетки, металлические стекла, полимеры и др.) имеют ряд общих свойств. Это линейная по температуре теплоемкость и квадратичная — теплопроводность при температурах ≤ 1 К, избыточная плотность колебательных состояний при $T \sim 5-20$ К, закон Фогеля–Фулчера для релаксационных свойств при высоких температурах, правило 2/3 для соотношения между температурами стеклования и плавления и др. Наличие таких универсальных закономерностей позволяет сделать предположение,

что они основаны на общих особенностях строения аморфных материалов.

В настоящее время существуют многочисленные модели структуры аморфных тел, которые в той или иной мере объясняют закономерности, наблюдаемые в экспериментах. Наиболее признанной из них, описывающей низкоэнергетические особенности колебательных возбуждений, является в настоящее время модель мягких потенциалов [1], которая возникла как обобщение феноменологической модели двухуровневых систем [2,3]. Однако микроскопическая природа мягких потенциалов остается неясной и не объясненной до сих пор.

Не прекращаются попытки описать аморфные тела и стекла как "плохие" кристаллы. Предполагается, что они квазикристаллически: расстояния между соседними атомами хотя и флуктуируют беспорядочно, но в среднем мало отклоняются от среднего значения. В этом случае можно ввести такую координатную шкалу, в которой потенциал цепочки приблизительно периодичен. Одним из первых такой подход использовал А.И. Губанов еще в начале шестидесятых годов [4]. Однако в 1998 году С. Александер [5] вновь предлагает использовать разложение Коши–Борна для описания аморфных тел. Тем не менее он понимает (этому посвящена значительная часть обзора), что главным препятствием является невозможность определить "опорное" состояние, относительно которого производится разложение.

Нам кажется, что надо отказаться от квазикристаллических в смысле [4,5] представлений о структуре аморфных тел. Физические свойства и геометрия аморфных материалов тесно связаны между собой. Беспорядок в аморфных телах является топологическим, а топологические дефекты невозможно ликвидировать малыми перемещениями атомов — для этого требуется глобальная перестройка структуры.

Основой для новых подходов к теоретическому описанию аморфных тел и стекол может стать осознание того факта, что беспорядок в аморфных телах и стеклах не абсолютный — присущая кристаллам периодичность в расположении атомов сохраняется в пределах нескольких координационных сфер, а далее каким-то образом нарушается. Расстояние, на котором еще сохраняется упорядоченность, можно характеризовать радиусом корреляции структуры R_c . По различным оценкам в аморфных и стеклообразных материалах величина R_c составляет ~ 1 nm [6]. Здесь уместно заметить, что характер нарушения упорядоченного расположения атомов внутри нескольких координационных сфер отличен для аморфных тел и стекол. В стеклах нарушение порядка происходит сравнительно плавно (функция корреляции структуры $F(R)$ экспоненциальная), в то время как аморфные материалы состоят из достаточно совершенных маленьких кристаллитов ($F(R)$ гауссова). Характерный вид функций корреляции структуры определяется из данных комбинационного рассеяния [7]. На масштабах, намного больших R_c , аморфное тело хорошо описывается как континуальная среда, для которой многие достижения обычной кристаллофизики вполне применимы. Ситуация здесь похожа на фрактальное описание: на малых размерах существуют фракталы, на больших расстояниях — континуальная среда.

Эксперименты давно свидетельствуют о наличии каких-то универсальных структурных образований на масштабах ~ 1 nm. Об этом говорят данные рентгеноструктурных исследований (первый острый дифракционный максимум), малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, данные темнопольной электронной микроскопии, рассеяние нейтронов, комбинационное рассеяние света. Но, судя по многочисленным публикациям, подавляющее большинство экспериментаторов и теоретиков при анализе экспериментальных данных пока не принимают во внимание это фундаментальное свойство аморфных тел.

Наверное, самым главным аргументом против использования представлений о существовании неоднородностей структуры с масштабом ~ 1 nm является вопрос о том, как устроены границы между ними. Предложенная еще Лебедевым [8] микрокристаллитная теория строения стекла осталась непризнанной именно потому, что вопрос об устройстве границ между кристаллитами не был решен. Многие физики представляют границы как некий аморфизованный слой толщиной порядка нескольких межатомных расстояний. О его структуре можно только фантазировать.

Между тем давно уже развиваются подходы, связывающие топологический беспорядок в аморфных телах с наличием характерных элементов структуры — дисклинаций. Один из них связан с именами Клемана, Садока, Лихачева [9–11]. Их модель исходит из предположения, что аморфное тело можно описать как тело с упорядоченной структурой в искривленном пространстве. Разупорядоченность возникает после отображения кристалла из искривленного пространства в реальное евклидовское.

Это отображение невозможно осуществить без искажений, приводящих к потере порядка. Но искажения не есть произвольные нарушения упорядоченности — они возникают по вполне определенным законам, а именно за счет появления линейных дефектов поворотного типа — дисклинаций, которые приводят к топологической разупорядоченности структуры аморфных тел.

Другой подход, связанный с именами Ривира, Нельсона, Сетны [12–14], основан на введении неабелевского калибровочного поля, которое позволяет учесть инвариантность структуры аморфных тел по отношению к локальным поворотам. Подобные поля также связаны с дисклинациями; их тензор напряженности пропорционален тензору плотности дисклинаций.

Оба подхода связаны между собой. Неэвклидова геометрия может быть описана на языке, представляющем собой частный случай неабелевских калибровочных полей; тензор кривизны пропорционален тензору напряженности поля.

Введение дисклинаций помогает преодолеть противоречие между двумя главными требованиями, определяющими структуру: минимизацией локальной энергии и наиболее плотного заполнения пространства. Плотность дисклинаций в аморфном теле должна быть очень велика, а расстояние между ними — порядка нескольких межатомных. Дисклинации разбивают аморфное тело на области, в которых в значительной степени сохраняется кристаллический порядок.

Итак, физики измерили масштаб неоднородностей, оказавшийся равным ~ 1 nm, а математики предложили модель границ для таких неоднородностей. В свою очередь то, что стеклу на масштабах ~ 1 nm присущ кристаллический порядок, мы показали еще в 1977 году [15,16].

Неоднородности, о которых идет речь, не экзотические единичные образования, не аналоги дефектов в кристаллах, а фрагменты, из которых целиком построены аморфные тела и стекла. В этом смысле их можно считать аналогами элементарной ячейки кристаллов.

Пространственная неоднородность аморфных тел и стекол с характерным масштабом ~ 1 nm приводит к появлению универсальных характерных особенностей в колебательных свойствах, меняет механизм релаксации электронного возбуждения, определяет специфику переноса зарядов.

Как мы уже отмечали, в стеклах имеется избыточная (по сравнению с дебаевской) плотность колебательных состояний (ПКС) в области энергий 2–10 meV (3–15 K). Избыточная ПКС выглядит как пик, который в максимуме превышает дебаевскую ПКС при этой энергии в 2–6 раз в разных материалах. Избыточная ПКС наблюдается во всех стеклах; она проявляется в низкоэнергетических спектрах неупругого рассеяния нейтронов, низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния (“бозонный пик”), дальнего ИК поглощения, а также в низкотемпературной теплоемкости и теплопроводности. Мы считаем, что есть все основания связывать избыточную ПКС в стеклах в области 3–15 K с наличием

в них характерной длины — радиуса среднего порядка, имеющего масштаб ~ 1 nm. Низкочастотные колебательные возбуждения, ответственные за избыточную ПКС, локализованы в нашей модели на нанонеоднородностях структуры [17]. Имеется также ряд экспериментов на модельных объектах, подтверждающих принципиальную возможность такого механизма возникновения избыточной ПКС [18]. В [19] авторы проанализировали данные по низкотемпературной теплопроводности широкого круга стекол и пришли к выводу, что в области плато выполняется критерий Иоффе–Регеля для локализации фононов: $\lambda \sim l$, где l — длина свободного пробега, определяемая в режиме сильного рассеяния размером неоднородности структуры, а λ — длина волны фонона. Сравнивая эти данные с результатами измерений теплопроводности в агрегатах, где локализация проявляется на масштабе, равном корреляционной длине структуры, они определили длину корреляции для стекол, которая оказалась равной 10–30 Å. Распределение нанонеоднородностей по размеру может быть описано логнормальной функцией с универсальным значением дисперсии логарифма частоты $\sigma = 0.48$ [17].

Низкоэнергетические особенности колебательных спектров стекол могут существенным образом влиять на свойства стекол не только при низких, но и при высоких T , вплоть до температуры стеклования. Так, вклад низкоэнергетических фононов в величину среднеквадратичных тепловых колебаний атомов усилен фактором, равным обратному квадрату частоты колебаний. В результате, как показано в [20], в стеклах наличие избыточной низкоэнергетической ПКС, которая интегрально составляет величину 10%, увеличивает амплитуду тепловых колебаний на 30–40% по сравнению с соответствующими кристаллами при той же температуре. В точке стеклования амплитуда тепловых колебаний оказывается весьма близкой к ее значению в соответствующих кристаллах при температуре плавления. Найденное в [20] с учетом критерия Линдемана соотношение между температурами стеклования и плавления в материале одного и того же химического состава определяется параметрами избыточной низкоэнергетической ПКС: ее амплитудой, положением максимума, а также универсальным значением дисперсии логарифмически нормального распределения по частоте избыточной ПКС. Отношение T_g/T_m оказалось весьма близким к $2/3$ — известному эмпирическому правилу. В таких материалах, как аморфный кремний и германий, нет избыточной ПКС в низкоэнергетической области спектра: бозонный пик фактически сливается с линией TA -моды. Соответственно, эти материалы не стеклуются, при охлаждении ниже температуры плавления происходит их быстрая кристаллизация в соответствии с тем, что в них в отличие от стекол амплитуда тепловых колебаний близка к значению в кристаллическом состоянии.

В аморфных телах и стеклах физика релаксации возбуждений кардинально меняется по сравнению с кристал-

лами. В средах с пространственной дисперсией свойств энергия возбуждения локализуется на масштабах порядка радиуса корреляции структуры. Передача энергии от электронной подсистемы к ионному остову осуществляется в два этапа: на первом происходит генерация высокочастотных локальных фононов в области, ограниченной радиусом корреляции структуры R_c , а лишь затем, через некоторое время задержки, идет перекачка энергии в длинноволновые колебания. Локализованные фононы ”заперты” внутри области корреляции структуры и обладают своеобразным спектром, зависящим от характерного размера (присутствуют только фононы с волновыми числами от $k_{\max} \sim k_D$ до $\sqrt{k'} \sim 1/R_c$). Избыточная энергия, связанная с локальными колебаниями, расплывается только за счет фонон-фононного взаимодействия и время локализации может на порядок превысить характерные фононные частоты. Такое замедление отвода энергии приводит к интересному явлению — структурным перестройкам в аморфных материалах и стеклах под действием света сколь угодно малой интенсивности — каждый поглощенный квант может изменить структуру той нанообласти, где произошел акт поглощения. Такие структурные изменения наблюдались наиболее ярко в халькогенидных стеклах, а в той или иной мере — во всех других стеклах и аморфных материалах [6]. Наиболее последовательно и полно объясняет экспериментальные данные модель локального разогрева [21].

Нанонеоднородности обнаруживают себя и в экспериментах по токопереносу. Обычно температурная зависимость проводимости имеет вид плавной кривой с уменьшающейся при понижении температуры величиной энергии активации. Как правило, это интерпретируется несколькими экспоненциальными участками, соответствующими известным механизмам переноса заряда: по зоне делокализованных состояний; по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми и по состояниям выше уровня Ферми материала. Однако приведенный нами анализ многочисленных экспериментальных результатов показал, что в целом ряде случаев температурная зависимость проводимости материала может быть представлена не суммой двух, трех или более экспонент с разными энергиями активации, а совсем иначе, в виде обратного закона Аррениуса.

Феноменологически обратный закон Аррениуса для температурной зависимости проводимости может быть получен, если учесть флуктуации потенциала и пространственные флуктуации подвижности. Тогда, рассмотрев задачу о проводимости сильно неоднородной среды в рамках теории протекания, получим, что в проводимости эффективно участвуют лишь носители, расположенные в узком энергетическом интервале kT вблизи уровня протекания E_c , соответствующего возникновению критического проводящего кластера. Необходимые вычисления были выполнены в [22].

Заметим, что обратный закон Аррениуса давно известен для температурной зависимости интенсивности

фотолуминесценции в неупорядоченных материалах, в частности для аморфного кремния и халькогенидов [23]. Объясняют этот закон конкуренцией излучательного и безызлучательного каналов рекомбинации. В [24] мы показали, что перенос заряженных носителей и их рекомбинация в неупорядоченных твердых телах тесно связаны между собой.

Таким образом, несмотря на хаос, с которым обычно ассоциируется структура разупорядоченных материалов, в них есть универсальный пространственный масштаб, параметр порядка, характерный для аморфных тел и стекол различной природы (полупроводниковых, диэлектрических, металлических). Размерные эффекты определяют наблюдаемые в экспериментах особенности в колебательных свойствах, релаксации электронного возбуждения, переносе зарядов. Континуальное описание для аморфных тел и стекол применимо только на масштабах, превышающих характерные корреляционные длины.

Список литературы

- [1] В.Г. Карпов, М.И. Клиггер, Ф.Н. Игнатьев. ЖЭТФ **84**, 760 (1983).
- [2] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma. *Phil. Mag.* **2**, 1 (1972).
- [3] W.A. Phillips. *J. Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- [4] А.И. Губанов. Квантово-электронная теория аморфных проводников. Изд-во АН СССР, М-Л. (1963). 250 с.
- [5] S. Alexander. *Physics Reports* **296**, 65 (1998).
- [6] В.К. Малиновский. *Автометрия* **1**, 25 (1985).
- [7] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. *ФХС* **15**, 3, 31 (1989).
- [8] А.А. Лебедев. В кн.: *Стеклообразное состояние*. Тр. III Всесоюзн. совещания. АН СССР, Л., (1960). С. 7.
- [9] M. Kleman, J.F. Sadoc. *J. Physique Lett.* **40**, 6, L569 (1979).
- [10] M. Kleman. *J. Physique* **43**, 3, 1389 (1982).
- [11] В.А. Лихачев, А.Е. Волков, В.Е. Шудегов. *Континуальная теория дефектов*. ЛГУ, Л., (1986). 420 с.
- [12] N. Rivier, D.M. Duffy. *J. Physique* **43**, 2, 293 (1982).
- [13] J.P. Sethna. *J. Phys. Rev. Lett.* **51**, 24, 2198 (1983).
- [14] D.R. Nelson. *Phys. Rev.* **B28**, 12, 5515 (1983).
- [15] В.Г. Жданов, В.К. Малиновский. *Письма в ЖТФ* **3**, 18, 943 (1977).
- [16] V.G. Zhdanov, B.T. Kolomietz, V.M. Lyubin, V.K. Malinovsky. *Phys. Stat. Sol. (a)* **52**, 621 (1979).
- [17] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. *УФН* **163**, 5, 119 (1993).
- [18] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, A.P. Sokolov, V.G. Dodonov. *Solid Stat. Commun.* **67**, 725 (1988).
- [19] C.Yu. Clar, J.J. Freeman. *Phys. Rev.* **B36**, 7620 (1987).
- [20] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov. *J. Phys.: Cond. Matt.* **4**, L139 (1992).
- [21] V.K. Malinovsky, V.G. Zhdanov. *J. of Non-Cryst. Sol.* **51**, 31 (1982).
- [22] O.A. Gudaev, V.K. Malinovsky, E.E. Paul. *Solid Stat. Commun.* **74**, 55 (1990).
- [23] *Amorphous semiconductors* / Ed. by M.H. Brodsky. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1979). 420.
- [24] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. *ФТТ* **37**, 1, 79 (1995).