

спектрах рамановского (комбинационного) рассеяния, снятых при разных температурах отжига стишовита, заметны определенные особенности. На рисунке 4 представлены результаты измерений рамановских спектров стишовита при разных температурах. Данные, полученные при комнатной температуре, совпадают с известными литературными данными [8, 9]. Соответствующие частоты слабо зависят от температуры, что характерно и для других соединений со структурой типа рутила [10, 11]. При нагревании в спектре отчетливо проявляется размытый максимум, свидетельствующий о появлении разупорядоченной фазы (рис. 4). Постепенно линии кристаллической фазы практически исчезают, и весь спектр состоит только из этого широкого пика. Максимум пика соответствует $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ и сдвинут в область более высоких частот по сравнению с максимумом пика в рамановском спектре обычного кварцевого стекла ($\sim 450 \text{ см}^{-1}$). Подобной особенностью обладает, как известно, так называемое "уплотненное" кварцевое стекло, полученное при давлениях больше 10 ГПа [12, 13]. Нагрев разупорядоченных фаз — как стекла, полученного при аморфизации стишовита, так и "уплотненного" стекла, до температуры $\sim 1200 \text{ К}$ приводит к понижению частоты максимума широкого пика в рамановском спектре и полному тождеству наблюдаемой картины со спектром рамановского рассеяния обычного кварцевого стекла [6].

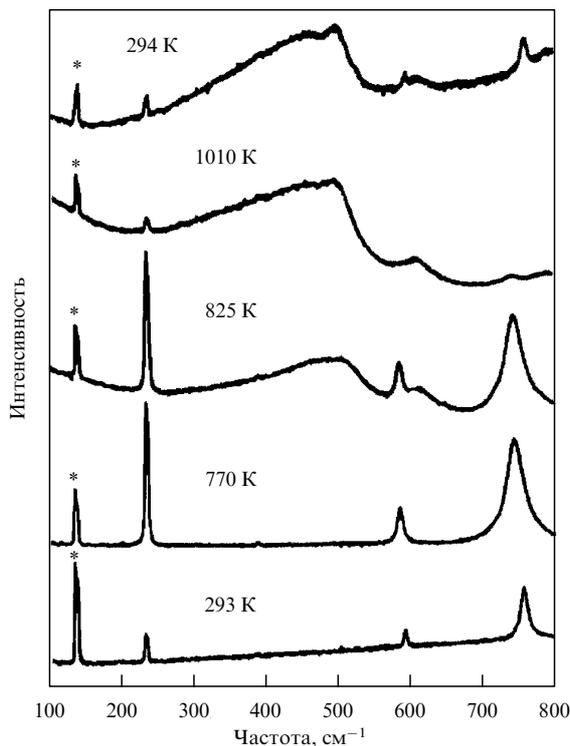


Рис. 4. Рамановские спектры при разных температурах отжига стишовита; пики кристаллической фазы стишовита V_{1g} (230 см^{-1}), E_g (590 см^{-1}), A_{1g} (754 см^{-1}); * — плазменная линия; 294 К — после отжига.

Совокупность приведенных выше экспериментальных данных позволяет сформулировать модель твердофазной аморфизации, основанную на неустойчивости метастабильной фазы.

Потеря устойчивости решетки со структурой типа рутила приводит к тому, что значение энергии активации перехода кристалл–стекло $\Delta G = 220 \text{ кДж моль}^{-1}$ оказывается значительно меньше энергии активации диффузионных процессов, равной $400\text{--}500 \text{ кДж моль}^{-1}$ [14]. В итоге происходит массовое образование зародышей стабильной фазы с тетраэдрической координацией кремния по отношению к кислороду в таких (P , T)-условиях, когда рост их невозможен, что подтверждается значением показателя Аврамы $n \sim 1$.

В отличие от известной модели "холодного" плавления, предложенная модель правильно предсказывает как знак теплового эффекта, так и структуру ближнего порядка аморфной фазы.

Работа выполнена при поддержке фонда Президента РФ (грант 00-15-96593).

Список литературы

1. Стишов С М, Попова С В *Геохимия* (10) 837 (1961)
2. Richet P *Nature* **331** 56 (1988)
3. Blatter A, Koch N, Kambli U *J. Less. Common Met.* **145** 81 (1988)
4. Баркалов О И и др. *ФТТ* **30** 2724 (1988)
5. Brazhkin V V, Voloshin R N, Popova S V *J. Non-Cryst. Solids* **136** 241 (1991)
6. Grimsditch M et al. *Phys. Rev. B* **50** 12984 (1994)
7. Umnov A G et al. *J. Phys.: Condens. Mat.* **4** 1427 (1992)
8. Hemley R J et al. *Physica B* **139/140** 455 (1986)
9. Вигазина М Ф, Гусева Е В, Орлов П Ю *ФТТ* **31** 747 (1989)
10. Samara G A, Peercy P S *Phys. Rev. B* **7** 1131 (1973)
11. Peercy P S, Morosin B *Phys. Rev. B* **7** 2779 (1973)
12. Grimsditch M *Phys. Rev. B* **34** 4372 (1986)
13. Polian A, Grimsditch M *Phys. Rev. B* **41** 6086 (1990)
14. Ubbelohde A R *The Molten State of Matter* (Chichester: Wiley, 1978)

PACS numbers: 62.20.Dc, 81.30.Hd, **91.60**. – x

Модули упругости и механические свойства монокристаллов стишовита

В.В. Бражкин, М. Гримсдич, И. Гуэдес, Н.А. Бенделиани, Т.И. Дюжева, Л.М. Литягина

В начале 60-х годов было осознано, что нижняя мантия Земли состоит преимущественно из силикатов, в которых кремний находится в шестерной координации по отношению к кислороду. Плотная фаза кремнезема — стишовит — явилась первым наиболее значительным и наиболее простым примером веществ, определяющих поведение земных недр [1]. В этой связи важность изучения свойств стишовита трудно переоценить. Однако до недавнего времени исследования характеристик стишовита сдерживались отсутствием крупных высококачественных монокристаллов плотного кремнезема. В частности, это касается изучения механических свойств и упругих модулей. Информация об упругих и механических свойствах плотного кремнезема может пролить свет на массоперенос и упругие характеристики нижней мантии.

Исследования упругих модулей стишовита ранее проводились, главным образом, на поликристаллических образцах. При этом как изучение сжимаемости методом рентгеновской дифракции под давлением, так и измерение объемного (B) и сдвигового (G) модулей из ультразвуковых данных приводили к большому раз-

бросу в определении величин модулей: $210 \text{ ГПа} < B < 520 \text{ ГПа}$, $150 \text{ ГПа} < G < 250 \text{ ГПа}$. До настоящего времени имелась единственная работа [2], в которой методом бриллюэновского рассеяния изучались все упругие константы стишовита. При этом использовались монокристаллы размером $50\text{--}100 \text{ мкм}$.

Что касается макроскопических механических свойств стишовита, до сих пор были известны лишь три попытки измерения твердости плотного кремнезема [1, 3, 4], причем полученные значения — 21, 32 и 33 ГПа довольно сильно различались между собой. Другие механические характеристики стишовита ранее не исследовались.

Недавно в Институте физики высоких давлений (ИФВД РАН) методом гидротермального синтеза при давлениях 9 ГПа были выращены крупные (до 3 мм) монокристаллы стишовита высокого качества [5]. В настоящей работе данные монокристаллы были использованы для прецизионных измерений упругих характеристик методом бриллюэновского рассеяния, а также механических свойств (твердость и трещиностойкость) методом индентирования. Заметим, что коэффициент трещиностойкости K_{IC} для стишовита измерялся впервые.

В результате получены наиболее достоверные на настоящее время значения упругих констант стишовита (в ГПа): $C_{11} = 463$, $C_{33} = 757$, $C_{66} = 298$, $C_{44} = 252$, $C_{12} = 205$, $C_{13} = 203$.

Усреднение по Фогхту и Ройсу дает следующие значения модулей сжатия и сдвига для изотропных поликристаллов (в ГПа): $B_{\text{Ф}} = 323$, $G_{\text{Ф}} = 232$, $B_{\text{Р}} = 309$, $G_{\text{Р}} = 212$.

Реалистичные значения модулей можно, по-видимому, получить из усреднения значений Фогхта и Ройса: $B_{\text{Ф-Р}} = 316 \text{ ГПа}$, $G_{\text{Ф-Р}} = 222 \text{ ГПа}$. Ошибка в определении модулей не превышает 5 ГПа.

Заметим, что полученные результаты достаточно неплохо согласуются с данными [2]. Микротвердость монокристаллов стишовита определялась по отпечаткам от алмазной пирамиды Виккерса при нагрузках $2H$. Отпечаток оказался анизотропным: средняя диагональ отпечатка вдоль оси c монокристалла $d_{\parallel} = 10,8 \pm 0,2 \text{ мкм}$, в то время как перпендикулярно оси $d_{\perp} = 11,9 \pm 0,2 \text{ мкм}$, что соответствует твердости $H_{\parallel} = 31,8 \pm 1 \text{ ГПа}$ и $H_{\perp} = 26,2 \pm 1 \text{ ГПа}$. Истинные значения твердости монокристалла превышают величины, измеренные в [1], но уступают значениям, полученным в

[3, 4]. Заметим, что по твердости стишовит заметно превосходит корунд (20 ГПа), что позволяет отнести плотный кремнезем к сверхтвердым материалам.

Трещиностойкость монокристалла стишовита изучалась по длине трещин на углах отпечатка. Полученное значение коэффициента трещиностойкости $K_{IC} = 1,6 \pm 0,3 \text{ МН м}^{-3/2}$ позволяет отнести стишовит к очень хрупким материалам (для алмаза $K_{IC} = 6\text{--}12 \text{ МН м}^{-3/2}$, для корунда $K_{IC} = 2\text{--}2,5 \text{ МН м}^{-3/2}$), что ограничивает его потенциальное применение. К тому же, нагревание стишовита до сравнительно невысоких температур $\sim 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ при нормальном давлении приводит к его превращению в аморфный кремнезем, что также сильно ограничивает возможное использование стишовита в качестве сверхтвердого материала.

В дальнейшем наиболее актуальными представляются исследования упругих свойств и динамики решетки, например методом бриллюэновского рассеяния, неупругого рассеяния нейтронов и т.д. при высоких давлениях и при высоких температурах. Исследования при высоких давлениях должны прояснить природу превращения стишовита в постстишовитную фазу со структурой CaCl_2 и пролить свет на свойства нижней мантии. Изучение стишовита при высоких температурах должно привести к пониманию механизма твердофазной аморфизации фаз высокого давления. Оба направления исследований в настоящее время осуществляются с использованием крупных монокристаллов стишовита, выращенных в ИФВД РАН.

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность С.М. Стишову, С.В. Поповой и А.Г. Ляпину за плодотворные обсуждения результатов; Е.В. Татьянину, Р.Н. Волошину и В.Н. Рыжову за содействие в экспериментах и обработке результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-02-16557) и грантов Президента РФ — "Поддержка молодых докторов наук" (грант 00-15-99308) и "Научные школы" (грант 00-15-96593).

Список литературы

1. Стишов С М, Попова С В *Геохимия* (10) 837 (1961)
2. Weidner D J et al. *J. Geophys. Res.* **87** 4740 (1982)
3. Leger J M et al. *Nature* **383** 401 (1996)
4. Dubrovinsky L S et al. *Nature* **410** 653 (2001)
5. Lityagina L M et al. *J. Cryst. Growth* **222** 627 (2001)