

938.9

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА И ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ  
ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ СТЕКОЛ**

***М. И. Клингер***

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	623
2. Низкотемпературные явления в стеклах . . . . .	625
2.1. Основные экспериментальные факты. 2.2. Туннельная модель. 2.3. Проблемы туннельной модели.	
3. Низкоэнергетические возбуждения и явления в стеклах . . . . .	627
3.1. Модель атомных мягких конфигураций и критических потенциалов. 3.2. Низкоэнергетические возбуждения. Плотность состояний. Теплоемкость. 3.3. Эффекты рассеяния. Теплопроводность. 3.4. Заключительные замечания.	
4. Аномальные электронные явления в неметаллических стеклах . . . . .	639
4.1. Некоторые основные эмпирические факты. 4.2. феноменологическая модель Андерсона. 4.3. Модель «координационных дефектов».	
5. Электронные локализованные состояния в стеклах . . . . .	641
5.1. Авто локализованные состояния. Электронные пары с отрицательной корреляционной энергией. 5.2. Плотность состояний. Термодинамические свойства. 5.3. Локализованные электронные возбуждения. Слабонеравновесные явления. 5.4. Заключительные замечания.	
6. Заключение . . . . .	649
Список литературы . . . . .	650

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие стекла и стеклообразные вещества, как и некоторые другие аморфные системы, стали объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований<sup>1-3</sup>. Стекло обычно принято отождествлять с аморфным твердым телом, которое получено в виде массивного образца в процессе охлаждения расплава с достаточно большой скоростью  $q \geq q_g$  до некоторой характерной температуры стеклования  $\theta(q) \geq \theta(q_g) \equiv T_g$ , заметно меньшей температуры кристаллизации  $T_f$  (часто  $T_g \approx 2T_f/3$ ). Поскольку при температурах  $T < T_f$  термодинамически стабилен кристалл, стекло, существующее при  $T < T_g$ , является неравновесной метастабильной системой, время жизни  $t_L$  которой, однако, макроскопически велико.

Для стекол, как и для других аморфных веществ, характерен определенный ближний порядок в отсутствие топологического порядка<sup>1</sup>. Топологический беспорядок отвечает не только отсутствию кристаллического дальнего порядка, но и несводимости топологических свойств к таковым для реального кристалла<sup>1, 6</sup>. Ближний порядок для атома  $A_i$  данного типа ( $i = 1, 2, \dots$ ) обычно характеризуется определенным числом ближайших соседей (координационным числом)  $z_i$  и парной функцией распределения  $\rho_{ij}^{\Psi}(R)$  этих соседей, при заданном «среднем» относительном их расположении, на длинах масштаба среднего межатомного расстояния  $a_1 \approx 3 \text{ \AA}$ . Обычно экспериментальные (рентгеновские, нейтронные и др.) методы исследования структуры стекла дают информацию о ближнем порядке — усеченную, «одномерную» версию реальной трех (или дву-)мерной аморфной структуры<sup>1</sup>. Однако все

более отчетливо проявляется экспериментально наличие в стеклах «промежуточного» порядка на длинах масштаба  $a_2 \sim 10 \text{ \AA}$ .

Свойства стекол во многом аномальны как при высоких  $T \approx T_g$ , так и при низких  $T \ll \hbar\omega_D$  в том смысле, что они не имеют аналогов в обычных кристаллах. Вместе с тем при  $T \ll \hbar\omega_D$  некоторые подобные аномалии найдены для сверхионных проводников и специфических кристаллов, в том числе содержащих высокие концентрации дефектов типа офф-центров или радиационно разупорядоченных областей (см., например,<sup>1, 4, 5, 31</sup>). По-видимому, наиболее широко применяемые для структуры стекол — модель «непрерывной случайной сетки» (НСС) атомов, соединенных ковалентными связями, и находящаяся с ними в определенном соответствии модель «случайной плотной упаковки» (СПУ) атомов. Модель НСС часто используется для описания структуры аморфного кремния ( $\text{a-Si}$ ) и халькогенидных стекол ( $\text{a-C}_{1-x}\text{Q}_x$ ,  $\text{c-S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Q} \equiv \text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Si}$ , где  $0 \leq x \leq 0,5-0,6$ ), а модель СПУ — для описания металлических стекол, т.е. аморфных сплавов  $\text{M}_x\text{Q}_{1-x}$  при  $x \approx 0,7-0,8$  ( $\text{M}$  — переходный металл,  $\text{Q} \equiv \text{Ge}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{B}$  и др.). Такие модели фактически учитывают лишь ближний порядок и микроскопически однородны. Вместе с тем они отвечают большой неупорядоченности, значительным флуктуациям чисел  $v$  атомов в отдельных структурных единицах от присущего кристаллу четного (среднего) значения  $v_0 = 2k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) и значительной доле ( $\approx 30\%$ ) соответствующих локальных атомных конфигураций, для которых характерны оси симметрии нечетного ( $2k + 1$ ) порядка (5-го и 7-го порядков при  $v_0 = 6$ ), не встречающиеся в идеальных кристаллах (но типичные для квазикристаллов; см., например,<sup>130</sup>).

С другой стороны, обсуждаются менее неупорядоченные, но микроскопически более неоднородные модели. Так, в модели<sup>7</sup> стекло выглядит скорее как многосвязная система атомных кластеров с размерами  $\approx a_3 \approx 30-100 \text{ \AA}$ , содержащих меньшие кластеры с размером  $\approx a_2 \approx 10-15 \text{ \AA}$ . В подобных моделях может быть учтен промежуточный порядок, а универсальность аномальных свойств сопоставляется с универсальностью структуры общей «внутренней поверхности» этой сложной системы кластеров<sup>7, 8</sup>. Другая модель стекла, по существу термодинамическая, связывает его аномальные свойства с наличием «свободного объема»  $v_f \equiv v - v_0^*$  в значительной степени в виде пустых полостей с размером  $\approx a_1^3$ , вблизи которых и происходят существенные движения атомов ( $v$  — случайный объем на атом,  $v_0^*$  — его характерное значение, близкое к таковому в кристалле,  $v_0^* \approx a_1^3$ )<sup>9</sup>. В моделях типа НСС или кластерных распределение избыточного объема стекла, по сравнению с кристаллическим, может быть сложнее.

В огромном многообразии стекол можно различить три основных класса по ширине  $E_{\text{opt}}$  основной оптической щели: 1) диэлектрические стекла, в том числе оксидные ( $\text{a-SiO}_2$  и др.), с более или менее значительной долей ионной связи и очень большими  $E_{\text{opt}} \approx 5-10 \text{ эВ}$ ; 2) стеклообразные полупроводники, в том числе халькогенидные, с преимущественно ковалентной связью и умеренно большими  $E_{\text{opt}} \approx 1-3 \text{ эВ}$ ; 3) металлические стекла (оптическая щель отсутствует).

Настоящий обзор посвящен обсуждению современного состояния теории аномальных в указанном выше смысле свойств стекла вдали от температуры стеклования  $T_g$  ( $T \ll T_g/2$ ). В основном имеются в виду: 1) низкотемпературные, при  $T \ll \hbar\omega_D$ , свойства неметаллических стекол (см. разделы 2 и 3)<sup>\*)</sup>; 2) электронные явления в стеклообразных полупроводниках (СП) при  $T \ll T_g/2$  (разделы 4 и 5). В силу ограниченности объема статьи речь идет главным образом о недавно развитых концепциях и основанной на них теории низкоэнергетических возбуждений и локализованных электронных состояний в стеклах. Основные экспериментальные факты и предложенные для их

<sup>\*)</sup> О явлениях, определяемых участием электронов проводимости (электронных возбуждений), довольно подробно идет речь в некоторых недавних обзورах (см., например,<sup>3, 12, 31</sup>).

интерпретации более ранние модели обсуждаются очень кратко, в частности, и по той причине, что их подробное рассмотрение содержится в ряде обзоров, цитируемых далее. При этом литература к данному обзору неизбежным образом имеет лишь репрезентативный характер, не являясь исчерпывающей.

## 2. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СТЕКЛАХ

### 2.1. Основные экспериментальные факты

Аномальный в указанном выше смысле характер поведения основных свойств стекол ( $g$ ) при низких  $T \ll \hbar\omega_D$  (см., например, <sup>10–12</sup>) можно проиллюстрировать на примере теплоемкости  $C_g(T)$  и фононной теплопроводности  $\chi_g(T)$ . Значения  $C_g$  и  $\chi_g$  при заданной  $T$  соответственно значительно

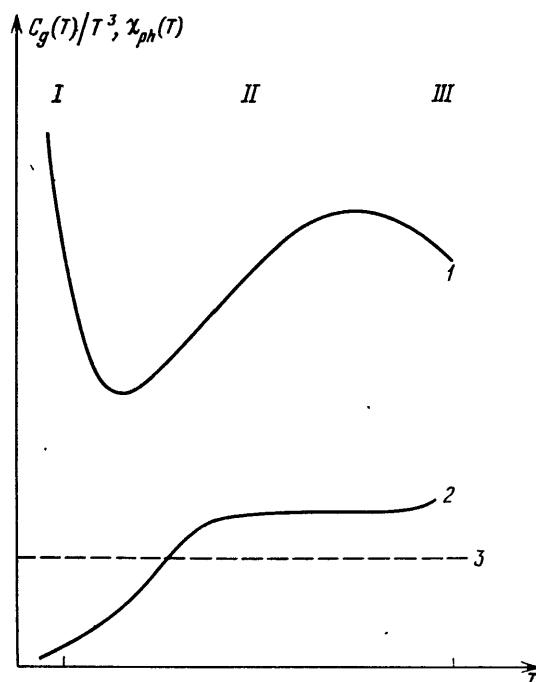


Рис. 1. Схематический вид эмпирической температурной зависимости приведенной теплоемкости  $C_g(T)/T^3$  (кривая 1) и фононной теплопроводности (2) стекла при низких  $T \ll \hbar\omega_D$ .

Кривая 3 отвечает обычно ожидаемой дебаевской теплоемкости при эмпирической скорости звука (соотношение между кривыми 1 и 3 типично, тогда как между кривыми 1 и 2 оно здесь нерепрезентативно. Отчетливо видим три различные области  $T$ : I —  $T \leq 1$  K; II —  $5 \leq T \leq 30$  K; III — более высокие  $T \ll \hbar\omega_D$ ).

больше,  $C_g \gg C_0^{(D)}$ , и меньше,  $\chi_g \ll \chi_0^{(ph)}$ , чем в надлежащих кристаллах (0). При этом (рис. 1)<sup>3, 11, 12</sup>, по крайней мере при  $T \leq 30$  K,

$$\Delta C_g \equiv C_g - C_0^{(D)} \approx \beta_g T^{1+n} + \alpha_g(T) T^3, \quad 0 \leq n \leq 0,3, \quad (2.1)$$

$$\chi_g \approx \gamma_g T^{2-m}, \quad 0 \leq m \leq 0,25, \quad \text{при } T \leq 1 \text{ K}, \quad (2.2)$$

или  $\chi_g \approx \text{const}$  («плато») в интервале умеренно низких  $T$ ,  $5 \leq T \leq 30$  K, где  $\alpha_g(T)$  имеет широкий максимум («горб»). Вне последнего интервала  $\alpha_g(T) \approx \alpha_g^0 \approx \text{const} \geq \alpha_g^{(D)}$ , превышая дебаевский коэффициент, определяемый по измерению скорости звука,  $\alpha_g^{(D)} \approx C_g^{(D)}/T^3 (\geq C_0^{(D)}/T^3)$ . При более высоких  $T (< \hbar\omega_D/2)$  обнаружен рост как  $C_g$ , так и  $\chi_g$  с ростом  $T$ . Вариации коэффициентов  $\beta_g$  и  $\gamma_g$  для всей исследованной совокупности стекол, при огромном их разнообразии, оказываются неожиданно малыми,  $\beta_g^{-1} \approx 30-100$  эВ<sup>1+n</sup> и  $\gamma_g \approx 10^{-4}-10^{-3}$  Вт·К<sup>m</sup> см<sup>-1</sup>. Интересно также, что  $\beta_g$  и  $\gamma_g$  зависят от  $T_g$  (см., например, <sup>31–33</sup>).

Аномальными в стеклах являются и зависимости длины пробега фона или фотона  $l_{ph}(\omega, T)$ , коэффициента поглощения  $\alpha_{ac, em}(\omega, T)$  слабой акустической (ac) или электромагнитной (em) волны и других акустических и диэлектрических характеристик, а также нелинейные явления (подавление

поглощения волны с ростом ее интенсивности, эффекты типа эхо и др.), несколько напоминающие происходящее в спиновых системах при очень низких  $T \lesssim 1$  К (см., например,<sup>3, 11–14</sup>).

Можно выделить три основные черты низкотемпературных свойств стекол<sup>3</sup>: 1) аномальность; 2) универсальность; 3) собственная природа, т.е. независимость основного вклада от примесей (например, атомов Не в a-SiO<sub>2</sub>).

## 2.2. Туннельная модель

Феноменологическая туннельная модель, примененная к интерпретации отмеченных и других аномальных свойств стекол, основана на двух гипотезах<sup>15, 16</sup>:

I. В стекле существует конечная концентрация  $c^{(2)} (\ll 1)$  «атомов» (отдельных атомов или малых групп атомов), каждому из которых отвечает не одно (как обычно в кристалле), а два положения равновесия, близких как по энергии ( $E_0, E_1$ ),  $\mathcal{E} \equiv E_1 - E_0 = 2(\Delta^2 + J^2)^{1/2} \ll \hbar\omega_0$ , так и пространственно ( $|x_1 - x_2| \equiv l < a_1$ ), т.е. двухъямы потенциал с разностью энергий дна обеих ям  $2\Delta \ll \hbar\omega_0$  и амплитудой туннелирования  $J = \hbar\omega_0 \exp(-\lambda) \ll \hbar\omega_0$  при характерной частоте внутриямы колебаний  $\omega_0$ .

II. Плотность распределения случайных значений  $\omega_0$ , массы «атома»  $M$  и межъямы расстояния  $l$  узка ( $\omega_0 \approx \omega_D, M \approx \text{const}, l \approx \text{const} < a_1$ ), но для статистически независимых  $\Delta$  и  $\lambda = c_0 l (2MV_B)^{1/2}$  ( $c_0 \sim 1$ ) равномерна:

$$P(\Delta, \lambda) \approx P_0 = \text{const} \text{ при } 0 \leq \Delta \leq \Delta_{\max} \text{ и } \lambda_{\max} > \lambda > \lambda_{\min} (> 1), \quad (2.3)$$

причем фактически часто полагают, что высоты барьеров  $V_B \leq V_{\max} (< \infty)$  и  $\Delta_{\max} \leq V_{\max}$ , а  $\lambda_{\max} \equiv \lambda(V_{\max}) \gg 1$  при  $V_{\max} \geq T_g$  (см.<sup>2, 15, 16</sup>). В этой модели основными возбуждениями с низкой энергией  $\mathcal{E} \ll \hbar\omega_D$  являются «двуухровневые системы» (ДУС), отвечающие расщеплению основного уровня потенциальной ямы на близкие уровни  $E_0$  и  $E_1$  за счет слабых атомного туннелирования и асимметрии двухъямы потенциала и в ряде отношений являющиеся аналогом спина 1/2. Как обычно, различают два вида взаимодействий ДУС с акустической и электромагнитной волной с частотой  $\omega$ : 1) резонансные при  $\hbar\omega = \mathcal{E}$ ; 2) релаксационные, возникающие при модуляциях уровней ДУС, их населенности и релаксации последних (см.<sup>11–16</sup>). В различных областях значений  $\mathcal{E} (\ll \hbar\omega_D)$ ,  $T (\ll \hbar\omega_D)$  и других параметров вещества могут доминировать резонансные или релаксационные процессы, а последние могут быть однофононными (при  $T < \theta_0 \sim 10$  К  $\ll \hbar\omega_D$ ) или включать большее число фононов (при  $T > \theta_0$ )<sup>11, 12, 18–23, 29</sup>. Важным предсказанием модели является установление наличия зависимости нерезонансных явлений, определяемых вкладом ДУС, от времени эксперимента  $t_e$ . Эта зависимость обусловлена очень широким разбросом значений амплитуды  $J(\lambda)$  и времени релаксации  $\tau(\mathcal{E}, J) \propto J^{-2}$ , так что могут встречаться как значения  $\tau < t_e$ , так и  $\tau > t_e$ , при том, что лишь ДУС с  $\tau \leq t_e$  вносят вклад в реальные явления<sup>15</sup>.

К числу важнейших следствий модели можно отнести следующие: 1) вклад ДУС в теплоемкость  $C_{\text{ДУС}}(T, t_e) \propto T\varphi(t_e)$ , где  $\varphi(t_e) \propto \ln t_e$  при  $t_e < \tau_{\max}$  или  $\varphi(t_e) \approx \text{const}$  при  $t_e > \tau_{\max}$ ,  $\tau_{\max}$  — наибольшее время релаксации ДУС (конечное при  $\lambda \approx \lambda_{\max} < \infty$ ); 2) вклад резонансного расщепления тепловых акустических фононов на ДУС в теплопроводность  $\chi_g \sim T^2$ <sup>11–16</sup>. Модель оказывается способной качественно интерпретировать ряд явлений в стеклах при  $T \lesssim 1$  К, в том числе нелинейные эффекты типа эхо, определяемые, по аналогии с эффектами в спиновых системах, продольной и поперечной (за счет взаимодействий между ДУС («спинами») — релаксацией<sup>11, 12, 14, 18, 24–27</sup>. Эта аналогия, однако, ограничена: поперечная релаксация имеет место и для отдельной ДУС<sup>28</sup>.

Сопоставление полученных в туннельной модели формул и оценок с соответствующими опытными данными (при  $T \lesssim 1$  К) позволили получить

следующие значения основных параметров модели<sup>8, 11, 12, 31</sup>:

$$P_0 \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1} \quad \text{и} \quad |\bar{b}_1| \approx 0,3 - 1 \text{ эВ}, \quad (2.4)$$

где  $\bar{b}_1$  — характерный параметр связи ДУС с низкочастотными акустическими фононами ( $\omega \ll \omega_D$ ). При этом для концентрации  $c_{\text{дус}} (\mathcal{E}_0)$  ДУС с энергиями  $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_0$  оказывается, что  $c_{\text{дус}} (\mathcal{E}_0 = 1 \text{ К}) \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ .

В последние годы предложены также различные макроскопические структурные модели ДУС в стеклах, соотношения между которыми вряд ли ясны (см.<sup>7, 9, 32-38, 46, 47</sup>).

### 2.3. Проблемы туннельной модели

Однако в туннельной модели возник ряд проблем, в их числе следующие основные (см.<sup>2, 8</sup>): 1) какова общая природа туннелирующих «атомов» и почему их так много,  $c_{\text{дус}} (\mathcal{E}_0 = 1 \text{ К}) \approx 10^{-5}$ ; 2) почему  $P (\Delta, \lambda)$  равномерна по  $\Delta$  и особенно по  $\lambda$ ; 3) почему связь ДУС с фононами так сильна, что  $|\bar{b}_1| \gg \gg \hbar \omega_D$ ; 4) почему, как это дополнительно предположено в<sup>18</sup>: а) есть два типа ДУС, б)  $|\bar{b}_1|$  для них значительно различаются; 5) каковы природа и свойства возбуждений с умеренно низкими энергиями  $\mathcal{E} \approx 5-30 \text{ К}$ , определяющих явления в стеклах при  $T \approx 5-30 \text{ К}$ , и их соотношения с туннельными ДУС (см. также<sup>20, 30, 45</sup>)?

В отмеченных выше структурных моделях ДУС фактически обсуждается лишь проблема 1) (и отчасти 2)), но отсутствуют оценки  $P_0$  и  $\bar{b}_1$  и, по существу, не исследованы проблемы 3) — 5).

Таким образом, туннельная модель и упомянутые структурные модели ДУС привели как к ряду достижений при качественной интерпретации опытных данных и некоторым предсказаниям (зависимости  $C_g$  от  $t$ ), так и к существенным проблемам. Наличие последних, по-видимому, указывает на то, что структура низкоэнергетических возбуждений в стеклах более сложна, чем полагалось в туннельной модели и ее модификациях.

## 3. НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЯВЛЕНИЯ В СТЕКЛАХ

В этом разделе дан обзор теории низкоэнергетических возбуждений атомной подсистемы стекла, которые существенно отличаются от ДУС в «жестких» двухъярусных потенциальных ДП ( $\omega_0 \approx \omega_D$ ) и также от фононов. Эта теория, по существу базирующаяся на микроскопической основе и не связанная непосредственно с конкретной моделью структуры стекла, дает ключ и в заметной мере приводит фактически к решению отмеченных выше проблем и анализу основных низкотемпературных свойств стекол, по крайней мере при  $T \leq 30 \text{ К}$ <sup>8, 39, 40</sup>.

Основой теории является модель атомных мягких локальных конфигураций, представление о мягких конфигурациях как о фундаментальной компоненте структуры стекла. Некоторые из упомянутых выше структурных моделей ДУС, как и туннельная модель, могут оказаться частными реализациями модели мягких конфигураций.

### 3.1. Модель атомных мягких конфигураций и критических потенциалов

В аморфной системе существуют столь большие, хотя и редкие флюктуации параметров локальных атомных конфигураций, отклонения от их средних значений, соответствующих ближнему порядку, что в каждой из таких конфигураций движение некоторого «атома» (отдельного атома или малой группы атомов) по определенной координате  $x$  происходит в локальном потенциале  $V(x)$  с аномально малой величиной квазиупругого параметра  $|k(x)| \equiv$

$\equiv |d^2V(x)/dx^2| \ll k^{(0)} \equiv M\omega_D^2 \sim 30 \text{ эВ/}\text{\AA}^2$ . Локальный потенциал  $V(x)$ , характеризующий изменение потенциальной энергии всей системы в многомерном конфигурационном пространстве при смещении «атома»  $x$  в малой области  $\Delta x \leq a_0 \approx 1 \text{ \AA}$  и фиксированных значениях всех других атомных координат, может при этом характеризоваться значениями  $k(x) > 0$ , как это имеет место, в частности, вблизи потенциальных минимумов ( $k \equiv k(x_{\min}) > 0$ ), но также  $k(x) < 0$  для значений  $x$ , соответствующих нестабильным конфигурациям около «атома». Последнее означает, что локальный потенциал  $V(x)$  является неоднозначным и имеет по крайней мере один максимум, вблизи которого заведомо  $k(x_{\max} < 0)$ . Локальная конфигурация вблизи такого «атома», при  $|k(x)| \ll k^{(0)}$ , сравнительно легко перестраивается со значительным смещением  $|x| \leq a_0$  и в этом смысле является мягкой, а сам «атом» достаточно слабо связан с окружающей конфигурацией. Иначе говоря, такая локальная конфигурация близка к неустойчивой, и малые изменения ее параметров приводят к значительному изменению положения и вида локального потенциала слабо связанного «атома». Рассматриваемые локальные потенциалы, названные в этой связи критическими, существенно ангармоничны и этим отличаются от обычного типа гармонических одноядных атомных потенциалов. Последние отвечают подавляющей доле атомов аморфной системы, и лишь малая доля  $c_a \ll 1$  атомов характеризуется необычными, критическими, потенциалами. В рамках этой теории стекла являются аморфными системами, в которых  $c_a$  наиболее велика, достигая предельного значения, совместимого с твердым состоянием,  $c_a = (c_a)_{\max}$  (в идеальном кристалле  $c_a = 0$ ). В этом смысле стекла — твердые тела со значительной ангармоничностью связей. Как показано в этой теории<sup>8, 39–41</sup>, типичные, наиболее вероятные критические потенциалы, реализующиеся для малой доли  $c_a \ll 1$  атомов, характерны лишь для одной из мод движения «атома», его «критической», медленной ( $|k(x)| \ll k^{(0)}$ ) моды  $x$  (более быстрые движения его и других атомов при  $k \approx k^{(0)}$ , усредняются по времени, приводя лишь к постоянной перенормировке параметров критической моды, см. раздел 3.3). Формула, описывающая критический потенциал, аппроксимируется здесь выражением<sup>8, 40</sup>

$$V(x) \approx A(\eta x^2 + \xi x^3 + x^4) \quad \text{при } |\eta| \ll 1 \text{ и } \xi^2 \ll 1, \quad (3.1)$$

практически адекватным для актуальных, не слишком больших смещений  $|x| \leq 1$  «атома»; явным образом в этом можно убедиться в конкретных моделях. По другим же модам атомный потенциал, как обычно, является «жестким» ( $k \approx k^{(0)}$ ) одноядным и гармоническим. Координата  $x$  критической моды обезразмерена атомной единицей длины  $a_0 (\approx 1 \text{ \AA})$ , и принято, что  $V(0) = 0$  и  $x = 0$  для одного из экстремумов локального потенциала;  $A \equiv (1/2) k^{(0)} a_0^2 \sim 30 \text{ эВ}$  и  $k^{(0)} \equiv M\omega_D^2$  — стандартные масштабы упругой энергии и атомной квазиупругой константы;  $\eta \leq 0$  и  $\xi \leq 0$  — основные случайные параметры локальных конфигураций в аморфной системе. Очевидно,  $\xi$  характеризует асимметрию потенциала по критической моде, типичные (наиболее вероятные) значения которых малы,  $\xi^2 \ll 1$ , в согласии с условием механической стабильности (см. <sup>8, 40</sup>). Похожие одномодовые выражения описывают поведение около критической точки термодинамического потенциала в теории термодинамических фазовых переходов<sup>42</sup> и некоторых общих характеристик системы в математической «теории катастроф»<sup>43</sup>.

Основной характеристикой структуры стекла в этой модели является плотность распределения конфигурационных параметров  $F(\eta, \xi) = F(\eta, -\xi)$ , дающая «двумерное» описание структуры (ср.  $\rho_i(R)$  в разделе 1). Вообще говоря,  $F(\eta, \xi)$  должна иметь максимум около  $\eta = \bar{\eta} \approx 1$  и  $\xi = \bar{\xi}$  при  $\bar{\xi} = 0$  или  $\bar{\xi} = \pm \xi_0$ ,  $\xi^2 \ll 1$ , для подавляющего большинства атомов в обычных «жестких» ( $k \approx k^{(0)}$ ) одноядных гармонических потенциалах, в том числе вида  $V(x) \approx Ax^2$ , отвечающих экстраполяции (3.1) на область  $\eta \sim 1$ .

(рис. 2). Быстро (не обязательно монотонно) спадающий «хвост»  $F(\eta, \xi)$  на оси  $\eta$  при  $\eta_0^* \approx \eta$  отвечает сначала критическим потенциалам ( $k \ll k^{(0)}$ ) при  $|\eta| \ll 1$ , а затем в более далекой области при  $\eta < 0$  и  $|\eta| \gg 1$  — «жестким» двухъямым потенциалам при  $k \approx k^{(0)}$  в каждой из ям (см. ниже).

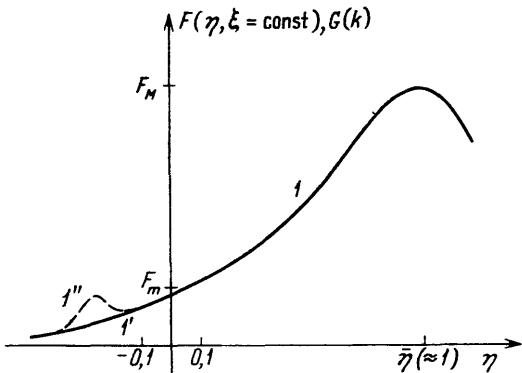


Рис. 2. Общий вид возможных  $F(\eta, \xi = \text{const})$  (случай при  $F_0^* \equiv F(0, \xi_0) \neq 0$ )<sup>8</sup> (ср. 124).

$1'$  — монотонный ход или  $1''$  — немонотонный ход (при  $F_M \equiv F(\eta) \gg F_0 \geq F_m \equiv F(\eta_m) \geq F_0^*$ )

Атомные локальные потенциалы характеризуются здесь числом ям и спектром случайных значений внутридоменных квазиупругих констант  $k \equiv k(x_{\min})$ ,  $0 \leq k \leq k^{(0)}$ , с плотностью распределения  $G(k)$  вида

$$G(Q) = \int \int F(\eta, \xi) \delta(Q - Q(\eta, \xi)) d\eta d\xi. \quad (3.2)$$

Выражения для  $k(\eta, \xi)$  имеют вид<sup>8, 41</sup>

$$k = k_0 \equiv k(x_0 \equiv 0) = k^{(0)} \eta \ll k^{(0)} \quad \text{при} \quad \eta^{(0)} \equiv \frac{9\xi^2}{32} < \eta \ll 1; \quad (3.3)$$

$$k = k_{1,2} \equiv k(x_{1,2}) = 2k^{(0)}\eta^{(0)}(\Lambda \mp \Lambda^{1/2}), \quad (3.4)$$

$$\Lambda \equiv 1 - \frac{\eta}{\eta^0} \quad \text{при} \quad |\eta| = -\eta \ll 1,$$

или

$$k = k_0 \ll k^{(0)}, \quad k = k_2 \ll k^{(0)} \quad \text{при} \quad 0 < \eta < \eta^{(0)} \ll 1 \quad (3.5)$$

соответственно для критических одноямных потенциалов при  $x_{\min} = x_0 \equiv 0$ , а также критических двухъямных и «сингулярных» потенциалов при  $x_{\min} = x_{1,2} = (3\xi/8)(-1 \pm \Lambda^{1/2})$  ( $j = 1$ ) или  $x_{\min} \equiv \{x_0, x_2\}$  ( $j = 2$ ). При этом в плоскости  $(\eta, \xi)$  можно выделить две линии критических точек,  $k(\eta, \xi) = 0$ , разделяющие три класса критических потенциалов: 1) одноямные (КОП); 2) двухъямные, с заметным межъямным барьером (КДП), двух типов: вблизи  $\xi = 0$  при  $\eta < 0$  ( $j = 1$ ) и вблизи  $\eta = \xi^2/4$  при  $0 < \eta < \eta^{(0)}$  ( $j = 2$ ); 3) «сингулярные» (КСП) вблизи обеих линий критических точек.

Заметим в этой связи следующее: форма отдельных потенциальных ям и межъямного барьера для КДП, хотя и различна для разных  $\eta$  и  $\xi$ , приближается к гармонической с ростом  $|\eta|$  ( $j = 1$ ) или  $\xi^2$  ( $j = 2$ ); сингулярные потенциалы здесь можно рассматривать как «промежуточные» в том смысле, что они подобны КДП с исчезающим барьером или КОП с возникающей точкой перегиба; физические характеристики критических потенциалов, отличающихся от одноямных (т.е. КДП и КСП), трансляционно инвариантны: для них значения и вид зависимостей не изменяются при трансляции начала отсчета координат из одного экстремума в другой.

Связь между этой общей моделью и конкретной моделью структуры стекла (в том числе одной из отмеченных в разделах 1 и 2в), описываемой случайными конфигурационными параметрами  $Y$  и их распределением  $\rho(Y)$ , определяется, когда скоро найден явный вид зависимостей  $\eta(Y)$  и  $\xi(Y)$  и моды  $x$ , а также функции  $F(\eta, \xi) = \int dY \rho(Y) \delta(\eta - \eta(Y)) \delta(\xi - \xi(Y))$ . Роль  $Y$

могут играть, в частности, углы между ковалентными связями и/или между гранями соседних элементарных полиэдров аморфной структуры (см. <sup>1, 41</sup>). Однако в общем случае существование мягких конфигураций как важной компоненты структуры стекла ( $g$ ) должно быть связано с избыточным, по сравнению с кристаллическим ( $0$ ), средним объемом  $v_a$  на атом  $\delta v_a = v_a - v_0 > 0$ , т. е. дефицитом (средней) плотности  $\delta \rho_a = \rho_a - \rho_0 < 0$ , величина которого наибольшая в стеклах,  $|\delta \rho_g| \sim 0,1 \rho_0$  (связь между нарушением дальнего порядка в кристалле с ростом объема, при  $T = \text{const}$ , и возникновением неоднородных потенциалов впервые указана в <sup>44</sup> при рассмотрении плавления). В этой связи можно полагать, что выражение

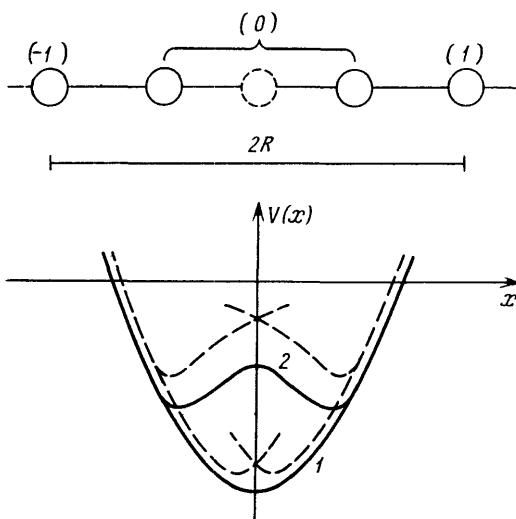


Рис. 3. Трехатомный фрагмент: потенциальная энергия системы относительно смещения атома  $(0)$  — одноядмый  $(1)$  или двухъядмый  $(2)$ <sup>8, 41</sup>

включающий «атом»  $(0)$  и ближайших соседей  $(-1, 1)$ , с некоторым углом  $\theta$  между связями, рассмотрена в ряде работ <sup>8, 40, 41, 45</sup>. В этой модели непосредственно выявлены как обычные, «жесткие», так и аномальные, критические, атомные потенциалы, а функция  $F(\eta, \xi)$  может быть непосредственно выражена через радиальную функцию распределения для вторых ближайших соседей в стекле.

Концентрации ( доли ) атомов в одноядмых ( $c_a^{(1)}$ ), двухъядмых ( $c_a^{(2)}$ ) и сингулярных ( $c_a^{(3)}$ ) критических потенциалах определяются функцией  $F(\eta, \xi)$  в выражениях вида

$$c_a^{(1)} = \int d\xi \int_{\eta^{(0)}}^{\eta^*} d\eta F(\eta, \xi), \quad c_a^{(2)} = \sum_{j=1, 2} \int_{\eta_{1j}^{(r)}}^{\eta_{2j}^{(r)}} \int_{\eta_{1j}^{(r)}}^{\eta_{2j}^{(r)}} F(\eta, \xi) d\eta d\xi \quad (r=2, 3) \cdot (3.7)$$

при

$$\int \int F(\eta, \xi) d\eta d\xi = 1, \quad c_a = \sum_{r=1}^3 c_a^{(r)} \ll 1.$$

Здесь слегка зависящий от рассматриваемого явления параметр  $\eta^* \ll 1$  и типичны значения  $\eta^* \approx 0,1-0,3$ ;  $\eta_{1j}^{(r)}$  можно найти из определения обоих ( $j = 1, 2$ ) типов КПД ( $r = 2$ ) и КСП ( $r = 3$ ), например,  $\eta_{11}^{(2)} \approx -\eta^*$  и  $\eta_{21}^{(2)} \approx \eta^*$ . Эмпирической малости  $c_a^{(r)} (> c_{\text{дус}}; \text{ см. (2.4)})$  отвечает малость масштабов  $\eta_c$  и  $\xi_c \equiv (32\eta_c^{(0)}/9)^{1/2}$  для спада  $F(\eta, \xi)$  на оси  $\eta$  при  $|\eta| \ll 1$  и оси  $\xi$

(т.е.  $\eta^{(0)}$ ,  $\eta_c \ll 1$  и  $\eta_c^{(0)} \ll 1$ ). Используя правдоподобную в некоторых конкретных моделях аппроксимацию

$$F(\eta, \xi) \approx (2\Delta\eta)^{-1} (2\Delta\xi)^{-1} \sum_{\pm} \exp \left[ -\frac{(\eta - \bar{\eta})^2}{(\Delta\eta)^2} - \frac{(\xi \mp \bar{\xi})^2}{(\Delta\xi)^2} \right],$$

$0 \leq \bar{\xi} < 1$ , при  $\eta > 0$  и  $\bar{\xi}^2 \ll 1$

(3.8)

или для  $|\eta| \ll 1$  и  $\xi \approx \bar{\xi}$

$$F(\eta, \xi) \approx e^{-1} F_0 \exp \frac{\eta}{\eta_c} \quad \text{при } 0 < F_0 \equiv F(\eta_c, \xi_c) \ll 1,$$
(3.9)

можно получить оценки  $\eta_c \sim 0,1 \sim (\Delta\eta)^2$  и  $\xi_c^2 \sim (\Delta\xi)^2 \sim 0,1$  для типичных  $c_a \sim 0,1$  и  $c_a^{(2)} \sim 10^{-5} \gg c_{\text{дус}}$  (см. (2.4)) в стеклах и, по-видимому, ориентировочную оценку  $F_0 \sim 10^{-2}$ . Так, можно оценить в кластерной модели стекла<sup>7</sup> (см. раздел 1):

$$c_a(d) \sim \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^d, \quad c_a^{(2)}(d) \sim \left( \frac{a_1}{a_3} \right)^d, \quad d = 3 \text{ (или } d = 2);$$
(3.10)

$$c_a \equiv c_a(3) \approx 10^{-1} - 10^{-2} \quad \text{при } a_1 \approx 3 \text{ \AA}, \quad a_2 \approx 6 - 12 \text{ \AA},$$
(3.11)

т. е.  $c_a \sim 0,1$  при  $a_2 \sim 10 \text{ \AA}$ ,  $c_a^{(2)} \equiv c_a^{(2)}(3) \approx 10^{-5} - 10^{-6}$  при  $a_3 \approx 50 - 100 \text{ \AA}$ , если полагать, что мягкие конфигурации характерны для атомов на «поверхностях» любых кластеров, а КДП отвечают лишь атомам, связывающим «поверхности» кластеров большего размера  $a_3$ <sup>8, 47</sup>.

Заметим в заключение следующее. Для стекол типичной можно полагать, скорее, функцию  $F(\eta, \xi)$  со спадом монотонным или слабо немонотонным (при  $F_m \leq F_0$ ; рис. 2) для  $\eta < \bar{\eta}$ ; при этом неоднозначные локальные атомные потенциалы с концентрацией  $c_{\text{но}} (\ll 1)$ , в частности, двухъядерные ( $c^{(2)} \ll 1$ ), практически сводятся к критическим двухъядерным,  $c_{\text{но}} \approx c^{(2)} \approx c_a^{(2)}$ . Концентрации  $c_a$  и  $c_a^{(2)}$  должны убывать от наибольших значений в стеклах до малых и аморфном кремнии (a-Si), как и параметры  $\eta_c$  и  $\xi_c$  функции  $F(\eta, \xi)$ . Это связано с ростом среднего координационного числа от  $z \approx 2 - 2,5$  в ковалентных стеклах до  $z \approx 4$  в a-Si. Эти концентрации в стекле, как и  $\eta_c$ ,  $\xi_c$ , должны уменьшаться с ростом средней плотности  $\rho_a$  от  $\rho_a \approx \rho_g$  ( $c_a \sim 10^{-1}$ ,  $c_a^{(2)} \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ ) до  $\rho_a \approx \rho_0$  ( $c_a \ll 10^{-1} - 10^{-2}$ ,  $c_a^{(2)} \ll 10^{-6}$ ), в частности, с ростом давления ( $p$ ) или при отжиге<sup>8, 49, 126</sup>. Противоположный эффект роста  $c_a$ ,  $c_a^{(2)}$  и т. п. с уменьшением  $\rho_a$  в пленке a-Si обнаружен в<sup>48</sup>. В рамках общей модели мягких конфигураций можно продвинуться и в направлении учета эмпирически наблюдаемого промежуточного порядка (на длинах  $\sim a_2$  или  $\sim a_3$ ).

### 3.2. Низкоэнергетические возбуждения. Плотность состояний. Теплоемкость

В мягких атомных конфигурациях возникают отличные от фононов ветви элементарных возбуждений с низкой энергией  $\mathcal{E} \ll \hbar\omega_D$ , определяющие универсальные свойства стекол при достаточно низких  $T \ll \hbar\omega_D$ . Эти возбуждения отвечают низкоэнергетическим возбужденным состояниям ( $\psi_n$ ,  $E_n$ ) квантовых одномодовых ангармонических осцилляторов с атомным потенциалом (3.1), которые при типичных  $c_a \sim 0,1$  можно считать в нулевом

приближении не взаимодействующими между собой, см. ниже и<sup>8</sup>. Гамильтониан такого осциллятора имеет вид<sup>8, 40, 52, 56</sup>

$$\hat{H} = -\varepsilon_0 \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \equiv wh, \quad \hat{H}\psi_n = E_n \psi_n \quad (n=0, 1, 2, \dots), \quad (3.12)$$

$$\hat{h} = -\frac{d}{dX^2} + K_1 X^2 + K_2 X^3 + X^4, \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_n(\eta, \xi) = w\varepsilon_n(K_1, K_2) = E_n - E_0, \quad (3.13)$$

$$K_1 \equiv \eta\eta_L^{-1}, \quad K_2 \equiv \xi\eta_L^{-1/2}, \quad X \equiv x\eta_L^{1/2},$$

$$\varepsilon_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2Ma_0^2} \ll w \equiv A\eta_L^2 \approx \hbar\omega_D\eta_L^{1/2} \ll \hbar\omega_D \quad \text{при} \quad \eta_L \equiv \left(\frac{\varepsilon_0}{A}\right)^{1/3} \ll 1.$$

В отсутствие общего аналитического решения задачи о спектре ангармонического осциллятора во всей плоскости  $(\eta, \xi)$  все же можно получить значительную часть необходимой для дальнейшего информации о поведении низких уровней  $E_n(\eta, \xi)$  и возбуждений с энергией  $\mathcal{E}_n(\eta, \xi)$  в существенных областях значений  $|\eta| \ll 1$  и  $\xi^2 \ll 1$ . Так, в случае симметричного потенциала при  $0 < \eta \ll 1$  и  $\xi = 0$  могут быть получены общие формулы, определяющие  $E_n(\eta) \equiv E_n(\eta, \xi = 0)$ <sup>50</sup>. При этом

$$E_n(\eta = 0) = 3 \cdot 2^{-4/3} w \left(n + \frac{1}{2}\right)^{4/3},$$

так что ширина щелей  $E_{n+1} - E_n$  при  $n \geq 1$  заметно превышают наименьшую  $E_1(0) - E_0(0) = 1,5w$  для полностью ангармонического осциллятора, тогда как

$$E_n(\eta) \approx \hbar\omega(\eta) \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

для почти гармонического осциллятора с  $\omega(\eta) = \omega_D\eta^{1/2} \ll \omega_D$  при  $\eta_L \ll \eta \ll 1$ . Уже из изложенного видно, что атомная динамика в мягких конфигурациях характеризуется новым масштабом колебательной энергии  $w \ll \hbar\omega_D$  и соответствующим масштабом  $\eta_L$  изменения  $\eta$  и  $\xi^2$ ; именно  $w$  здесь — аналог величины  $\hbar\omega_0$  в туннельной модели (в которой, однако,  $\hbar\omega_0 \approx \hbar\omega_D$ , см. (2.3)). На самом деле  $w \sim 30$  К и  $\eta_L \sim 10^{-2}$  при типичных значениях  $\varepsilon_0 \sim 1$  К и  $A \sim 30$  эВ. Спектр энергий  $\mathcal{E}$  возбуждений системы осцилляторов (3.12) практически непрерывен в соответствии с непрерывностью распределения  $F(\eta, \xi)$  и перекрытием полос энергии  $\mathcal{E}_n(\eta, \xi)$  для  $n \geq 1$ . В этом спектре можно выделить три основные области<sup>8</sup>:

$$\mathcal{E} \ll w, \quad \mathcal{E} \sim w \quad \text{и} \quad w \ll \mathcal{E} \ll \hbar\omega_D, \quad (3.14)$$

соответствующие трем классам возбуждений, имеющих различную физическую природу (и нумеруемым числом  $q = 1, 2, 3$ ).

Возбуждения с очень низкой энергией  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \ll w$ , отвечающие низшему возбужденному уровню  $E_1$ , не являются колебательными при  $E_1(0) - E_0(0) > w$ , но возникают лишь из-за малого расщепления основного уровня  $E_0(i)$  в ямах КДП ( $i = 1, 2$ ) за счет слабых атомного туннелирования с амплитудой  $J$  и/или асимметрии потенциала  $2\Delta \equiv |E_0(1) - E_0(2)|$ , коль скоро выполнено обычное условие существования связанных состояний в каждой из ям,  $\mathcal{E}_1 < V_B$  ( $V_B$  — высота межъямного барьера)<sup>8, 40</sup>. Такие возбуждения аналогичны ДУС, введенным в туннельной модели (раздел 2б), отличаясь от последних в ряде отношений<sup>8</sup>. Так, в отличие от туннельной модели, в КДП описанных выше двух типов (3.4, 5) возникают две ветви ДУС ( $j = 1, 2$ ), имеющие, вообще говоря, различные свойства (см. ниже). Энергия туннельной ДУС  $j$ -й ветви (ср. (2.4))<sup>8, 40</sup> равна

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{ДУС}}^{(j)} &\equiv \mathcal{E}_{q=1}^{(j)} \equiv w\varepsilon_{\text{ДУС}}^{(j)}(K_1, K_2) = 2(J_j^2 + \Delta_j^2) \ll w, \\ J_j &\sim \hbar\omega_0^{(j)} \exp(-\lambda_j) \ll w, \quad 2\Delta_j = w |\tau_j| f_j(\zeta_j) \ll w \end{aligned} \quad (3.15)$$

при существенных значениях  $|\tau_j| \ll 1$  и мощности барьера

$$\lambda_j = \gamma_j (2MV_B^{(j)} l_j^2 \hbar^{-2})^{1/2} \sim (\zeta_j)^{1/\nu_j} > (\bar{\zeta}_j)^{1/\nu_j}, \quad \gamma_j \sim 1$$

и  $1/2 \leq \nu_j \leq 2/3$ , при которых выполнено условие  $\mathcal{E}_{\text{ДУС}} < V_B$ ; при этом каждая из потенциальных ям имеет почти гармонический вид и  $\omega_0^{(j)} \sim \sim w \zeta_j^{1/2} \hbar^{-1}$  — частота почти гармонических колебаний в таких КДП,  $w < \hbar \omega_0^{(j)} \ll \hbar \omega_D$ . Здесь  $\zeta_1 \equiv |K_1|$ ,  $\zeta_2 \equiv 9K_2^2/32 \equiv \tau_1^2$ ,  $\tau_2 \equiv 8(4K_1 K_2 - 1)/9$  и  $\bar{\zeta}_j \approx 10/3$ ;  $f_1(\zeta) \sim \zeta^{3/2}$ ,  $f_2(\zeta) \sim \zeta^2$ ,  $\nu_j \approx 2/3$  при  $\lambda_j \gg 1$  (межъямное расстояние  $l_j \sim a_0 (\eta_L \zeta_j)^{1/2} \geq a_0 \eta_L$ ). Между  $\Delta_j$  и  $\lambda_j$ , в отличие от (2.3), здесь имеется корреляция, могущая явно проявиться в некоторых эффектах (см. 8, 51).

Возбуждения с умеренно низкой энергией  $\mathcal{E} \sim w$  ( $q = 2$ ), практически определяемые осцилляторными уравнениями  $E_n$  при  $n = 1$  и отчасти при  $n = 2$ , отвечают квазилокальным ангармоническим колебаниям атомов, в основном в сингулярных и отчасти в одноямных, критических потенциалах (см. (3.3)–(3.5))<sup>8, 52, 56</sup>. Оказывается, что для этих колебательных возбуждений энергия  $\varepsilon_n(K_1, K_2) = \mathcal{E}_n w^{-1}$  изменяется на оси  $K_2$  с ростом асимметрии  $|K_2|$  немонотонно, имея по крайней мере минимум в точках  $K \equiv \{K_1, K_2\} = K_c^\pm \equiv \{0, \pm K^*\}$  при  $K^* \sim 1$ . Более того, эти точки — аналитические критические точки спектра (см. 53), причем обе точки эквивалентны в том смысле, что  $\varepsilon_n(0, K^*) = \varepsilon_n(0, -K^*)$  при  $\varepsilon_n(K_1, K_2) = \varepsilon_n(K_1, -K_2)$ :

$$\frac{\partial \varepsilon_n(K_1, K_2)}{\partial K_i} \Big|_{K_c^\pm} = 0 \quad (i = 1, 2). \quad (3.16)$$

Учитывая численные расчеты и топологические теоремы, о критических точках спектра в плоскости  $(K_1, K_2)$ <sup>53, 54</sup>, можно заключить, что критические точки  $K_c^\pm$  являются седловыми и в них энергия ангармонических колебательных возбуждений  $\mathcal{E} \equiv w\varepsilon \sim w$ . В<sup>52</sup> это следует непосредственно из анализа формулы

$$\Delta \varepsilon_n = \kappa_n \left( K_1 - \frac{3}{8} K_2^2 \right) \quad (\kappa_1 = 0,4) \quad (3.17)$$

для  $\Delta \varepsilon_n \equiv \varepsilon_n(K_1, K_2) - \varepsilon_n^0$  (при  $\mathcal{E}_n \equiv w\varepsilon_n$  и  $\varepsilon_n^0 \equiv \varepsilon_n(0, 0)$ ;  $\varepsilon_1^0 = 1,5$ ), полученной из соотношений<sup>55</sup> при  $|K_1| \ll 1$  и  $K_2^2 \ll 1$ , и из отмеченных выше двух фактов: уменьшения вклада ангармоничности с ростом  $|K_1|$  и/или  $K_2^2$  и трансляционной инвариантности характеристик неодноямных потенциалов. Заключение о седловом характере критических точек  $K_c^\pm$  (как и о зависимости  $\varepsilon_1(K_1, K_2)$  при  $|K_1| \ll 1$  и  $K_2^2 \ll 1$ ) в<sup>56</sup> сделано при учете упомянутой трансляционной инвариантности на том основании, что при численном расчете  $\varepsilon_1(K_1, K_2)$  не удается построить топологически непротиворечивую картину изоэнергетических линий, если критическая точка — минимум.

Вообще говоря, критические точки спектра при  $\mathcal{E} \sim w$  не обязательно сводятся к седловым (детальный анализ вопроса еще не завершен; предварительно, по-видимому, есть аргументы в пользу наличия также минимума — критической точки для  $\varepsilon_n(K_1, K_2)$  при  $n \geq 2$ ).

Наконец, при более высоких энергиях,  $w \ll \mathcal{E} \ll \hbar \omega_D$ , существуют две ветви квазилокальных, почти гармонических колебательных возбуждений ( $q = 3$ ), отвечающих как  $\mathcal{E}_1$  и/или  $\mathcal{E}_2$  при  $|K_1| \gg 1$  или  $K_2^2 \gg 1$ , так и вообще более высоким уровням,  $\mathcal{E}_n$  ( $n > 2$ )<sup>52, 57, 58</sup>. Спектр этих возбуждений, как и спектр ДУС (генетически с ним связанный в КДП), не имеет критических точек. Соответствующие частоты колебаний  $\omega_j^{(j)}$  ( $j = 1, 2$ ) обычным образом связаны с эффективной квазиупругой константой критического потенциала  $k^{(j)}(\eta, \xi)$ :  $\omega_j^{(j)} \approx (k^{(j)}/M)^{1/2}$  при  $k^0 \gg k^{(j)} (> 0)$ , в частности, при

$k^{(1)} \sim k^{(0)}\eta$  ( $0 < \eta \ll 1$ ) или  $k^{(2)} \sim k^{(0)}\xi^2 \ll k^{(0)}$  (см. раздел 3а). Такие возбуждения вносят в общую совокупность колебательных возбуждений стекла вклад того же характера, что и фононы (при  $F_0^* \equiv F(0, \bar{\xi}) \neq 0$ ; см. рис. 2).

По поводу изложенного сделаем следующие замечания. Фактически полагается, что упругие и другие взаимодействия между осцилляторами (3.11) и их возбуждениями (3.13), а также последних с возбуждениями других типов (фононами и т. п.) не изменяют классификации и квазистационарности этих возбуждений и основных результатов теории (хотя и могут приводить к некоторым дополнительным эффектам — как, например, поперечная релаксация в системе многих ДУС, см. разделы 2б, 3г). Детальное исследование этой проблемы еще предстоит, хотя для ДУС сказанное, по-видимому, в заметной мере подтверждено уже в рамках туннельной модели. Далее, низкоэнергетические возбуждения (3.14) в мягких конфигурациях, прежде всего колебательных, квазилокальны в том же смысле, что и в кристаллах<sup>17</sup>: их время жизни является конечным уже вследствие взаимодействий с акустическими фононами, спектр которых перекрывается со спектром возбуждений (3.14). Наконец, как уже отмечалось, все возбуждения (3.14) имеют здесь единое происхождение, определяясь низкими возбуждениями состояниями осцилляторов (3.11), так что переход от одного их класса ( $q = 1, 2, 3$ ) к другому, с изменением  $\eta$  и  $\xi$ , имеет непрерывный характер, а плотность состояний их спектра  $n(\mathcal{E})$ , определяемая формулой (3.2) (при  $Q = \mathcal{E}$  и  $Q(\eta, \xi) = \mathcal{E}(\eta, \xi)$ ), может описываться единым выражением. Однако, имея в виду различный динамический характер возбуждений этих трех классов, удобно аппроксимировать при  $\mathcal{E} \ll \hbar\omega_D$  выражение для  $n(\mathcal{E})$  в виде суммы соответствующих вкладов:

$$n(\mathcal{E}) \approx n_{\text{ДУС}}(\mathcal{E}) \theta(\mathcal{E}_a - \mathcal{E}) + n_{\text{АГК}}(\mathcal{E}) \theta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_a) \theta(\mathcal{E}_b - \mathcal{E}) + n_{\text{ГК}}(\mathcal{E}) \theta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_b), \quad (3.18)$$

где эффективные граничные энергии  $\mathcal{E}_{a,b} \equiv q_{a,b} w$  при  $q_a \approx 0,1 - 0,3$ ,  $q_b \approx 3$ , а  $\theta(x) \equiv \{1 \text{ при } x > 0; 0 \text{ при } x < 0\}$ .

Для наиболее низкоэнергетических возбуждений, т.е. двух ветвей туннельных ДУС ( $j = 1, 2$ ), как и в туннельной модели, плотность состояний зависит от времени опыта  $t_e$ , тогда как распределение по  $\Delta$  и  $\lambda$ ,  $P(\Delta, \lambda)$ , от  $t_e$  не зависит. При этом оказывается, что

$$n_{\text{ДУС}}(\mathcal{E}, t_e) = n_\infty \varphi(\mathcal{E}, t_e) \quad \text{при } \mathcal{E}_{\min} = 2J(\lambda_{\min}) \lesssim \mathcal{E} \ll w, \quad (3.19)$$

$$n_\infty = \lim_{t_e \rightarrow \infty} n_{\text{ДУС}}(\bar{\mathcal{E}}, t_e) \quad \text{при } w \gg \bar{\mathcal{E}} > \mathcal{E}_{\min}. \quad (3.20)$$

При этом зависимость  $n_{\text{ДУС}}$  от  $\mathcal{E}$  слаба, поскольку изменения  $F(\eta, \xi)$  малы при вариациях  $\delta\eta \sim \delta(\xi^2) \sim \eta_L \sim 10^{-2} \ll \eta_c \sim 10^{-1}$ . Слабая функция  $\varphi(\mathcal{E}, t_e)$  растет (или спадает) с ростом  $\mathcal{E}$ , как  $\mathcal{E}^\alpha$  при  $0 < \alpha \ll 1$  (или  $|\alpha| = -\alpha \ll 1$ ). Здесь  $\lambda_{\max}$  отвечает верхней границе области значений высот барьеров  $V_{\max}$ , которая полагается (как и в туннельной модели) конечной, в согласии с конечной величиной энергии наиболее сильных межатомных связей; при эмпирически типичной для некоторых стекол  $\mathcal{E}_{\min} \lesssim \lesssim 10^{-6}$  К (см. 31, 24),  $\lambda_{\max} \approx (2MV_{\max}l)^{1/2}/\hbar$  отвечает не очень сильно превышающему  $T_g$  значению  $V_{\max}$  ( $\gtrsim 1$  эВ). В типичных для стекол ситуациях в (3.19), по крайней мере когда также  $F_0 \sim eF_0^*$  при  $F_0^* \equiv F(0, \bar{\xi}) \neq 0$ ,

$$n_\infty \approx \frac{\eta_L^{3/2} w^{-1} F_0 N_0 \bar{\xi}}{f(\bar{\xi})} \equiv \frac{N_0}{T_0^*} \quad \text{при } N_0 \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}. \quad (3.21)$$

Согласие с эмпирическим значением (2.4) при  $T_0^* \approx 10^2$  эВ имеет место для правдоподобной типичной величины  $F_0 \sim (1-3) \cdot 10^{-2}$  (см. (3.9)); это может дать ответ на вопрос об оценке  $c_{\text{ДУС}}$  в проблеме (1) туннельной модели (раздел 2.3).

В отличие от (2.3) здесь  $P(\Delta, \lambda)$  почти равномерна по  $\Delta$  (как и  $n_{\text{ДУС}}(\mathcal{E})$ ), слабо возрастающая (или убывающая) с ростом  $\Delta$ , как  $\Delta^\kappa$  при  $|\kappa| \ll 1$ , но отклоняется от равномерного по  $\lambda$ ,

$$P(\Delta, \lambda) = \sum_j P^{(j)}(\Delta, \lambda),$$

при  $0 \leq \Delta \ll w$  и  $\lambda_{\min} \equiv (\lambda_j(\xi_j))_{\min} \leq \lambda < \lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\min} \sim 3$ ;  $P(\Delta, \lambda)$  имеет максимум при некоторой  $\lambda = \lambda_0$ , спадая как  $\lambda^{-(3-j)/3}$  при больших  $\lambda > \lambda_0$ , и  $\lambda_0$ , по-видимому, ближе к  $\lambda_{\min}$ , чем к  $\lambda_{\max}$ .

Зависимость  $n_{\text{ДУС}}(\mathcal{E}, t_e)$  от  $t_e$  здесь заметно отличается от  $\ln t_e$  именно в связи с отклонением  $P(\Delta, \lambda)$  от равномерного по  $\lambda$  распределения<sup>8,40</sup>:

$$\begin{aligned} n_{\text{ДУС}}(\mathcal{E}, t_e) &\propto p(\mathcal{E}, t_e), \quad p(\mathcal{E}, t_e) = 1 - \left[ 1 + L^{-1}(\mathcal{E}) \ln \frac{t_e}{\tau_{\min}(\mathcal{E})} \right]^{-1/3}, \\ L(x) &\equiv 2 \ln \frac{w}{x}, \end{aligned} \quad (3.21')$$

где

$$\tau_{\min}^{(j)}(\mathcal{E}) = \tau(\mathcal{E}, J) \exp[2(\lambda_m^{(j)} - \lambda)], \quad \lambda_m^{(j)} \approx \ln \frac{2\hbar\omega_0^{(j)}}{\mathcal{E}}$$

при  $\hbar\omega_0^{(j)}$  из (3.15). Зависимость  $p(\mathcal{E}, t_e)$  от  $t_e$  сводится к  $\ln t_e$  из туннельной модели лишь при достаточно малых  $t_e \lesssim \tilde{\tau} = \tau_{\min}(\mathcal{E})(w/\mathcal{E})^2$ , но значительно слабее при  $t_e \gg \tilde{\tau}$  (типичные  $\tilde{\tau} \sim 10^{-5}$  с при  $w \gg \mathcal{E} \approx 0,1-1$  К). Это обстоятельство и наличие двух типов ДУС могут позволить устранить отмеченную в<sup>18</sup> несогласованность, возникающую в туннельной модели при ее сопоставлении с опытными данными.

Плотность состояний  $n_{\text{АГК}}(\mathcal{E})$  квазилокальных ангармонических колебательных возбуждений с энергией  $\mathcal{E} \sim w$  определяется суммой регулярной  $n_R(\mathcal{E})$  и сингулярной  $n_S(\mathcal{E})$  частей. При этом  $n_R(\mathcal{E})$  того же масштаба, что и  $n_{\text{ДУС}}(\mathcal{E}, t_e \rightarrow \infty)$ , экстраполированная для  $\mathcal{E} \sim w$ ; в частности, ниже первой критической точки спектра  $\mathcal{E}_{c1} \sim w$ , при  $\mathcal{E} < \mathcal{E}_{c1}$  и  $\mathcal{E} \sim w$ , следует ожидать, что (см.<sup>54,62</sup>)

$$n_R(\mathcal{E}) = p_2 \left( \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_{c1}} \right)^2, \quad p_2 \sim F_0 N_0 \eta_L^{3/2} w^{-1}, \quad (3.22)$$

при  $n_R(\mathcal{E}) = n_R(-\mathcal{E})$ <sup>52</sup>. Функция  $n_S(\mathcal{E})$  определяется здесь суммой вкладов критических точек (см. (3.16), а также<sup>54,62</sup>),

$$n_{\text{АГК}}(\mathcal{E}) \approx n_R(\mathcal{E}) + n_S(\mathcal{E}),$$

или, при  $|\mathcal{E} - \mathcal{E}_{c1}| \ll w$  и  $\delta < w$ ,  $\varepsilon \ll w$ ,

$$n_{\text{АГК}}(\mathcal{E}) \approx n_S(\mathcal{E}) \sim F_0 \eta_L^{3/2} w^{-1} N_0 \ln \frac{w}{|\mathcal{E} - \mathcal{E}_{c1}| + \delta}, \quad (3.23)$$

когда  $F_0 \sim F_0^* \neq 0$ . Ширина всей этой полосы спектра масштаба  $w$ , хотя и несколько меньше; высота пика,  $n_S(\mathcal{E}_{c1}) \gg n_R(\mathcal{E}_{c1})$ , т.е. заметно выделяется над регулярным фономоном (см.<sup>8</sup>, с. 284). Поскольку для ангармонических колебаний  $\mathcal{E}_1$  заметно меньше, даже чем  $\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$  (см. выше), вклад осцилляторных уровней  $E_0$  и  $E_1$  в области  $\mathcal{E} \sim w$  наиболее существен. В приближении учета только вклада этих уровней и, следовательно, возбуждений с энергией  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \ll w$  последние можно трактовать как эффективные ДУС. Для таких колебательных ДУС, однако,  $n_{\text{АГК}}(\mathcal{E})$  не зависит от  $t_e$  (при реальных  $t_e \gg \hbar/w \sim 10^{-12}$  с), в отличие от  $n_{\text{ДУС}}(\mathcal{E}, t_e)$  для туннельных ДУС. В согласии с (3.9), грубая оценка концентрации  $c_{\text{АГК}}$  центров таких колебаний дает  $c_a \sim 0,1 > c_{\text{АГК}} \sim c_a^{(3)} \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$  ( $\gg c_{\text{ДУС}}$ ).

Наконец, для квазилокальных гармонических колебательных возбуждений, реализующихся в тех же двухъямных потенциалах, что и туннельные ДУС, и в значительной части одноямных потенциалов, плотность состояний имеет дебаевскую форму, по крайней мере когда  $F_0 \sim F_0^* \neq 0$  (см., однако, 57, 58, 124):

$$\begin{aligned} n_{\text{ГК}}(\mathcal{E}) &= N_0 D_0 F_0^* \omega^2 \quad \text{при } \hbar\omega_D \gg \mathcal{E} \equiv \hbar\omega \gg w, \\ D_0 &= \gamma_0 \eta_L^{3/2} \left( \frac{\hbar}{w} \right)^3 \sim \gamma_0 \omega^{-3}, \quad \gamma_0 \sim 1, \quad n_{\text{ГК}}(w) \sim n_R(w). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Теплоемкость стекла  $C_g(T)$  при достаточно низких  $T \ll \hbar\omega_D$ , обусловленная рассматриваемыми возбуждениями, как обычно, выражается через их плотность состояний. При очень низких  $T \ll w$  теплоемкость определяется вкладом туннельных ДУС, и выражение для  $C_g(T)$  имеет вид (см. (3.19) — (3.21))

$$\begin{aligned} C_g(T) &\approx C_{\text{ДУС}}(T) \approx \beta_g T^{1+\alpha}, \quad |\alpha| \ll 1, \\ \beta_g &\equiv \beta_g(t_e) \sim n_\infty. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Это соотношение можно согласовывать с эмпирической формулой (2.1) при  $0 \leq \alpha = n \ll 1$  (о зависимости от  $t_e$  см. в связи с (3.21)).

При умеренно низких  $T \sim w$   $C_g(T)$  определяется здесь ангармоническими колебаниями (3.23), суммой вкладов Шоттки  $\propto (\mathcal{E}/2T)^2 \operatorname{ch}^{-2}(\mathcal{E}/2T)$  для эффективных колебательных «ДУС» в области пика плотности состояний  $n_{\text{АГК}}(\mathcal{E})$ . При этом  $C_g(T)/T^3 \approx C_{\text{АГК}}(T)/T^3$  имеет не зависящий от  $t_e$  максимум с шириной  $\lesssim w$  в области  $T \sim w$ <sup>52</sup>, который качественно согласуется с наблюдаемым «горбом»  $\alpha_g(T_m)$  для  $\alpha_g(T)$  в (2.1) при  $5 \leq T \leq 30$  К и  $T_m \approx 15\text{--}30$  К (см. рис. 1).

Наконец, при более высоких  $T \gg w$  вклад гармонических колебаний (3.24) в  $C_g(T)$  имеет дебаевский вид<sup>57, 58</sup>:

$$C_{\text{ГК}}(T) \approx \frac{4\pi^4}{15} N_0 F_0^* D_0 T^3. \quad (3.26)$$

Представляется, однако, что остается неясным, является ли существенным этот вклад для эмпирической избыточной дебаевской теплоемкости ( $\alpha_g^0 T^3$ ) в (2.1). Для этой части теплоемкости существенным может оказаться совместный вклад «мягких» акустических фононов (с  $(\omega_1)_{\max} \ll \omega_D$ , если таковые есть в стеклах) и колебательных возбуждений, плотность состояний которых характеризуется пиком при  $\mathcal{E} \sim 30$  К, типа (3.23) (см. 59–61).

### 3.3. Э ф ф е к т ы р а с с е я н и я . Т е п л о п р о в о д н о с т ь

В рассматриваемой теории процессы резонансного и релаксационного рассеяния и поглощения волн, акустических (фононов) и электромагнитных (фотонов), как и рассеяния нейтронов, описанными квазилокальными нефононными возбуждениями (3.14) должны определить большинство универсальных необычных свойств стекол при достаточно низких  $T$  или энергии  $\hbar\omega$  (передача энергии  $\Delta E$ ) рассеиваемых «частиц», по крайней мере при  $T \leq w \approx \approx 10\text{--}30$  К или  $\hbar\omega \leq w$ ,  $\Delta E \leq w$  (в туннельной модели роль таких возбуждений играют лишь ДУС). Как обычно, взаимодействия низкоэнергетических возбуждений стекла с электромагнитной волной приводят к заметным эффектам рассеяния (поглощения), когда для этих возбуждений характерная величина электрического диполя, диагонального или недиагонального матричного элемента, достаточно велика,  $p_0 \approx 10^{-18} \text{--} 10^{-17}$  CGSE. Такие  $p_0$  реалистичны в ряде неметаллических стекол (a-SiO<sub>2</sub>, a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и т. п.), определяясь асимметрией локальных химических связей в мягких атомных конфигурациях

(о некоторых частных реализациях такой асимметрии речь идет, например, в<sup>93</sup>).

Взаимодействия ДУС ( $q = 1$ ) и, по-видимому, также квазилокальных возбуждений (3.23) ( $q = 2$ ) с низкочастотными фононами определяется механизмом, подобным «деформационному потенциалу» и обусловленным изменением формы критического потенциала (3.1) в поле волны<sup>8, 63–65</sup> (ср. механизм<sup>66</sup>). Внешнее относительно осцилляторов (3.12) «поле»  $\Lambda$  должно изменять конфигурационные параметры ( $\eta$ ,  $\xi$ ) и спектр этих возбуждений:

$$\begin{aligned} \eta &\rightarrow \tilde{\eta}_{qj}(\Lambda) = \eta + \delta\eta_{qj}(\eta, \xi; \Lambda), \quad \tilde{\epsilon}_{qj} \rightarrow \tilde{\epsilon}_{qj}(\eta, \xi; \Lambda), \\ n(\epsilon) &\rightarrow \tilde{n}(\epsilon; \Lambda) \text{ и т.п., } q = 1, 2, \quad j = 1, 2. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Роль  $\Lambda$  могут играть параметры акустической ( $e_0$ ) или электромагнитной волны, а также вариации параметров системы (плотности  $\rho_a$ , концентрации электронов проводимости или квантовых чисел электронного состояния). При этом гамильтониан связи возбуждений с низкочастотными фононами  $\hat{H}_1$  и параметр связи  $b_1^{(qj)}(\eta, \xi)$  имеют вид (см.<sup>64</sup>)

$$\hat{H}_1 = V(x; \tilde{\eta}_{qj}(e_0), \tilde{\xi}_{qj}(e_0)) - V(x; \eta, \xi) \approx e_0 f_{qj}(x), \quad |e_0| \ll 1, \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} b_1^{(qj)}(\eta, \xi) &= \kappa_{qj}^{(1)}(\eta, \xi) \frac{\partial \tilde{\epsilon}_{qj}}{\partial \eta} + \kappa_{qj}^{(2)}(\eta, \xi) \frac{\partial \tilde{\epsilon}_{qj}}{\partial \xi}, \\ b_1^{(1j)}(\eta, \xi) &= b_{\Delta J}^{(j)}(\eta, \xi) \frac{\partial \tilde{\epsilon}_{1j}}{\partial \Delta} + b_J^{(j)}(\eta, \xi) \frac{\partial \tilde{\epsilon}_{1j}}{\partial J}, \end{aligned} \quad (3.29)$$

где

$$f_{qj}(x) = \kappa_{qj}^{(1)} x^2 + \kappa_{qj}^{(2)} x^3, \quad \kappa_{qj}^{(1)} = \frac{\partial \tilde{\eta}_{qj}}{\partial e_0}, \quad \kappa_{qj}^{(2)} = \frac{\partial \tilde{\xi}_{qj}}{\partial e_0}, \quad \delta \tilde{\epsilon}_{qj} = b_1^{(qj)} e_0.$$

В отличие от туннельной модели, здесь  $b_1^{(qj)}$  — случайные величины, плотность распределения которых может быть довольно широкой, а соответствующие средние значения  $\bar{b}_1^{(qj)}$  могут заметно различаться по величине и быть разного знака даже для разных ветвей ( $j = 1, 2$ ) одного класса ( $q$ ) возбуждений, в частности для обеих ветвей ДУС, как это предполагалось на эмпирической основе в<sup>18</sup>. Для туннельных ДУС  $|\bar{b}_1|_{\max}$  значительно больше ожидаемого масштаба  $\hbar\omega_D$ <sup>8, 40</sup>:

$$|\bar{b}_1^{(1j)}|_{\max} \equiv |\bar{b}_{\text{ДУС}}^{(j)}|_{\max} \approx \frac{\hbar\omega_D}{\xi \eta_L} \approx 0,3 - 1 \text{ эВ} \quad (3.30)$$

при характерных  $k \approx k^{(0)} \bar{\xi} \eta_L \ll k^{(0)}$  при  $\bar{\xi} \approx 10 \div 3$ , в согласии с (2.10), тогда как для возбуждений (3.23), скорее,

$$|\bar{b}_1^{(2j)}|_{\max} \equiv |b_{\text{АГК}}^{(j)}|_{\max} \sim w \eta_L^{-1} \approx 0,1 - 0,3 \text{ эВ.}$$

Столь большая величина  $|\bar{b}_1| \gg \hbar\omega_D$  (ее обычный масштаб  $\hbar\omega_D$ ) возникает как следствие мягкости конфигураций ( $k \ll k^0$ ), обобщенная восприимчивость которых  $\kappa$  ( $\approx k^{-1}$ ) велика. Для фактического нахождения  $b_1^{(qj)}(\eta, \xi)$  (или  $b_{\Delta J}^{(j)}(\eta, \xi)$ ) и их плотности распределения  $\rho(b_1^{(qj)})$  нужно учесть следующее<sup>8, 19, 40, 67</sup> (см. также<sup>15, 16, 18</sup>). Взаимодействия ДУС и возбуждений (3.23) с высокочастотными ( $\omega > \omega_c$ ) «фононами», адиабатически следующими за движением «атома» в отдельной яме критического потенциала (3.1), должны приводить лишь к постоянной перенормировке параметров потенциала, которые можно считать уже учтенными. Реальные же процессы релаксации и полярного типа перестройки возбуждений, а также параметры их связи со средой определяются взаимодействием с низкочастотными фононами ( $\omega < \omega_c$ ),

в частности, именно последние решающим образом влияют на туннелирование атомов<sup>67</sup> (см. также<sup>19</sup>). При этом здесь граничная частота  $\omega_c = w/\hbar$ ,  $\mathcal{E}_{\text{дус}} \ll w \ll \hbar\omega_D$ <sup>8</sup>. Подобное разделение вкладов для туннелирующего атома, взаимодействующего с возбуждениями электронной жидкости металла, впервые явно прослежено в<sup>67a</sup>. В рассматриваемой ситуации такое разделение, по-видимому, также можно сделать в подходе<sup>67</sup>, и соответствующие вычисления для  $b_1^{(qj)}(\eta, \xi)$  и  $\rho(b_1^{(qj)})$  еще предстоит сделать. Недавно сделана попытка вычислить  $b_{\text{дус}}^{(j)}$  при непосредственном усреднении в заданном гамильтониане связи ДУС с полем атомных колебаний  $\tilde{\mathbf{e}} = \mathbf{e}_0 + \mathbf{e}_1$  вклада ( $\mathbf{e}_1$ ) высокочастотных колебаний<sup>58</sup> (см.<sup>51</sup>).

В обсуждаемой теории фононная теплопроводность  $\chi_g$  стекла при очень низких  $T \ll w \approx 10-30$  К, как это было принято и в туннельной модели (см. раздел 2.2), определяется резонансным рассеянием тепловых фононов на ДУС (на той их ветви, для которых параметр связи  $|\bar{b}_1|$  наиболее велик, см. (3.30)). При этом, с учетом (3.19),  $\chi_g \propto T^{2-\alpha}$ ,  $|\alpha| \ll 1$ , и лучшее согласие с эмпирической зависимостью (2.2) может иметь место при  $0 < \alpha \ll 1$ . При умеренно низких  $T \sim w$   $\chi_g(T)$  может определяться резонансным рассеянием ( $\hbar\omega = \mathcal{E}$ ) тепловых фононов на колебательных возбуждениях (3.22), (3.23): эффективная длина пробега фона  $l_{\text{ph}}^*(x, T) \sim [n_R(2xT) 2xT \text{th } x]^{-1}$  ( $x \equiv \hbar\omega/2T$ ), так что  $\chi_g \propto T^3 l_{\text{ph}}^*(1/2, T) \approx \text{const}$ , отвечаая плато около  $T \approx w$ , в области с шириной  $\lesssim w$ , в согласии с эмпирической зависимостью  $\chi_g(T)$  при  $5 \text{ K} \lesssim T \lesssim 30 \text{ K}$  (см. (2.2) и рис. 1)<sup>52</sup> (о других интерпретациях плато для  $\chi_g(T)$  см.<sup>53</sup>, а также<sup>60</sup>, а о возможных механизмах для  $\chi_g(T)$  при более высоких  $T$ ,  $w \ll T \ll \hbar\omega_p$ <sup>3, 56</sup>).

В рассматриваемой теории естественным образом было предсказано<sup>52</sup>, что сечение  $\sigma_1(\mathbf{q}, \Delta E)$  неупругого рассеяния нейтронов, пропорциональное плотности рассеивающих возбуждений  $n(\mathcal{E})$ <sup>62</sup>,  $\sigma_1(\mathbf{q}, \Delta E) \propto n(\mathcal{E})$  при неупругости рассеяния  $\Delta E = \mathcal{E}$ , должно содержать пик при  $\Delta E \approx w \approx 10-30$  К. Этот пик отвечает рассеянию нейтронов возбуждениями (3.23), плотность состояний которых имеет пик при  $\mathcal{E} \approx w$ , и имеет ширину, сравнимую, хотя и меньшую, с  $w$ . Подобный пик нейтронного рассеяния около  $\Delta E \approx 20$  К в стекле a-SiO<sub>2</sub> независимо найден в работе<sup>68</sup>, в которой рассеивающие возбуждения (3.23) ассоциируются со связанными вращательными движениями тетраэдротов SiO<sub>4</sub>. В рамках модели мягких конфигураций (3.1) из эмпирических данных<sup>68</sup> оценена концентрация ангармонически колеблющихся атомов, отвечающих возбуждениям (3.23):  $c_{\text{АГК}} \sim 0,01$ , которая не противоречит приведенной выше оценке. Возможно, что наблюдаемые в ряде стекол (a-SiO<sub>2</sub> и др.) пики низкой энергии  $\approx 10-30$  К в спектрах комбинационного рассеяния и поглощения ИК света<sup>3</sup> обусловлены взаимодействием ИК света с теми же возбуждениями (3.23) (ср.<sup>46</sup>). Тензор, характеризующий интенсивность рассеянного света со сдвигом  $(-\Delta\omega)$  частоты в аморфной среде<sup>3</sup>,  $\hat{I}^{(\text{R})}(\Delta\omega) \propto n(\mathcal{E} = \hbar\Delta\omega)$ , имеет пик, отвечающий пику (3.23). Возможно также, что наблюдаемое в стеклах (a-SiO<sub>2</sub> и др.) сильное рассеяние фононов с  $\hbar\omega \approx 10-20$  К<sup>69</sup> обусловлено их связью с возбуждениями (3.23), коль скоро средняя энергия связи  $|\bar{b}_{\text{АГК}}| c_{\text{АГК}}$  может быть сравнима с  $\hbar\omega \approx w$  (ср.  $|\bar{b}_{\text{дус}}| c_{\text{дус}} (\mathcal{E}_0 = 1 \text{ K}) \ll \mathcal{E}_0$ <sup>97</sup>).

### 3.4. Заключительные замечания

В основе обсуждаемой теории низкоэнергетических возбуждений в стекле лежит редукция множества структурных параметров локальных атомных конфигураций лишь к двум основным параметрам ( $\eta, \xi$ ). В этой теории, в которой поведение плотности состояний  $n(\mathcal{E})$  разумно согласуется с опытом и предсказаны ангармонические колебания (3.23) с универсальным

масштабом энергии  $w \approx 10-30$  К и соответствующий пик нейтронного рассеяния, дается фактическое решение проблем (1) — (4а) и (5) туннельной модели и, по-видимому, ключ к решению проблемы (4б), отмеченных в разделе 2.3. Туннельная модель выглядит как частный случай модели мягких конфигураций при  $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_a \ll w$ , в которой существенна проблема выявления структуры «атома» в мягкой конфигурации в конкретном стекле. Рассматриваемые возбуждения фактически квазистационарны при  $\mathcal{E} \leq w$ , и основные параметры системы  $w$ ,  $\eta_L$  и  $F_0$ , вообще говоря, зависят от  $T_g$ , при  $T_g \sim T_m \sim A$ , отвечая некоторой корреляции между структурой стекла при  $T \ll T_g$  и стеклованием<sup>2, 3, 32</sup>. При этом  $n_{\text{дус}}(\mathcal{E}, T_g) \sim T_g^{-\gamma} F_0(T_g) \sim \sim C_g (T \leq 1 \text{ К})$  и  $|\bar{b}_{\text{дус}}| \sim T_g^{\kappa}$  при  $\gamma = 1 = \kappa$ , что согласуется с опытными данными<sup>31, 32</sup> для  $|\bar{b}_{\text{дус}}|$  и, при подходящей предположенной  $F_0(T_g)$ , для  $n_{\text{дус}}(\mathcal{E}, T_g)$ .

Среди проблем теории прежде всего отметим анализ явного вида  $F(\eta, \xi; T_g)$  в конкретных моделях структуры стекла, эквивалентный определению явной структуры «атома» в мягкой конфигурации, и взаимодействий возбуждений с фононами и между собой (ср. также<sup>20, 70, 71, 76</sup>).

#### 4. АНОМАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

##### 4.1. Некоторые основные эмпирические факты

Аномальный характер многих электронных свойств неметаллических стекол в конечном счете обусловлен наличием специфических, как правило, отсутствующих в кристаллах электронных локализованных состояний в щели по подвижности с шириной  $E_g = E_v^* - E_c^*$ , т. е. в области локализованных состояний, отделенной порогами подвижности  $E_v^*$  и  $E_c^*$  от областей нелокализованных состояний — «зон», валентной (v) и проводимости (c) (см.<sup>74</sup>). В диэлектрических стеклах существенную роль обычно играют состояния примесных центров или локальных дефектов структуры (см.<sup>7, 72, 73</sup>), а в стеклообразных полупроводниках — главным образом состояния собственных локальных центров. Для СП (халькогенидные стекла и др.) обнаружены два трудно совместимых в традиционной одноэлектронной теории ряда электронных свойств, слабо зависящих от концентрации  $c_1 (\ll 1)$  вводимых при изготовлении стекла примесных атомов<sup>2, 74</sup>. Так, энергия  $W_a$  активации электропроводности  $\sigma = \sigma_0 \exp(-W_a/T)$ , т. е. положение уровня Ферми  $\zeta$  в щели, слабо зависит от  $c_1$ ,  $T$  и электрического поля  $F$  при  $10^{-6} \leq c_1 \leq 10^{-2}-10^{-1}$ ,  $T \leq T_g/2$  и  $F \leq 10^6$  В/см, как и энергия основного пика фотoluminesценции  $E_{\Phi\text{Л}}$ , и это указывает на большую плотность состояний  $g(\bar{E})$  в середине щели. С другой стороны, парамагнетизм отсутствует в тепловом равновесии, появляясь при освещении (фотоЕПР), и край собственного оптического поглощения (за вычетом слабого урбаховского хвоста) резок (и отсутствует моттовская проводимость на уровне Ферми<sup>74-76</sup>), т. е. как бы  $g(\bar{E}) \approx 0$ . Эмпирически для СП найдены соотношения

$$E_{\text{опт}} \approx 2E_{\Phi\text{Л}} \approx 2E_{\text{вп}} \approx E_x(\Phi\text{Л}) \approx 2W_a \approx E_{\Phi\text{П}} \approx E_g, \quad (4.1)$$

$$I_{\Phi\text{Л}} = I_0 \exp\left(-\frac{T}{T_A}\right) \quad \text{при} \quad T_A \leq T < \frac{1}{2} \hbar\omega_D/2 \quad \text{и} \quad T_A \approx T_A \approx 20-40 \text{ K}, \quad (4.2)$$

где  $E_{\Phi\text{П}}$ ,  $E_{\text{вп}}$  и  $E_x(\Phi\text{Л})$  — пороги фотопроводимости, внутрищелевого поглощения и возбуждения фотoluminesценции, усталость (подавление со временем при освещении) которой слабо зависит от  $T$ , в отличие от ее интенсивности  $I_{\Phi\text{Л}}$ .

#### 4.2. Феноменологическая модель Аnderсона

Для устранения отмеченного видимого противоречия была предложена следующая гипотеза<sup>2, 77</sup>: стационарные состояния щели населены лишь синглетными, со спином  $\sigma = 0$ , электронными парами с отрицательной корреляционной энергией  $U = E(2) - 2E(1) < 0$  ( $E(n)$  — энергия состояния, населенного  $n$  электронами;  $n = 0, 1, 2$ ). Межэлектронное притяжение, как и в случае поляронов (см. <sup>76-79</sup>), возникает здесь в собственной структуре стекла за счет деформации среды и соответствующего выигрыша энергии  $\delta E < 0$ ,  $U = U_c + \delta E < 0$  при энергии межэлектронного отталкивания  $U_c < |\delta E|$ . Этой феноменологической модели состояний щели отвечает гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{ee}, \quad \hat{H}_e = \sum_{i,s} E_i \hat{n}_{i,s}, \quad \hat{H}_{ee} = \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (4.3)$$

где  $\hat{H}_{ee}$  — оператор хаббардовского взаимодействия (см. <sup>80</sup>), частный случай полярной модели Шубина — Вонсовского<sup>81</sup>, для случая притяжения при  $U_i < 0$ ,  $\hat{n}_{is}$  — оператор числа заполнения,  $s = \pm (1/2) \equiv (\uparrow, \downarrow)$ . Здесь принято, что одноэлектронные термы  $E_i$  на узлах ( $i$ ) отвечают широкой плотности распределения  $\rho(E_i)$  в щели, причем  $\rho(E_i) \gtrsim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ , а энергии  $U_i$  — узкой  $f(U_i) \approx \delta(U - U_i)$  при очень большой  $|U| = -U \sim 1 \text{ эВ}$ ; последнее вряд ли может определяться обычным поляронным эффектом (см. <sup>77-79, 82</sup> и ниже раздел 5). Как следствие плотность состояний  $g(E)$  вообще велика в щели, и даже  $g(\bar{E}) \gtrsim 10^{19} - 10^{20} / \text{см}^3 \text{ эВ}$ . В этой модели среди других, отмеченных ниже, возникла проблема природы эмпирически выявленных заряженных локальных центров и почти дискретных уровней энергии ( $\approx E_g/4$ ,  $\approx E_g/2$ ; см. (4.1) и <sup>74</sup>) в щели (см. также<sup>83-85</sup>).

#### 4.3. Модель «координационных дефектов»

Эта проблема решается в альтернативной модели<sup>86, 87</sup>, также основанной на гипотезе Андерсона<sup>77</sup>, посредством следующего предположения. Состояния щели принадлежат специфическим «координационным дефектам» структуры — атомам, координационное число которых  $z$  отличается от нормального  $z_0$ ,  $z = z_0 \pm 1$ . Превращение двух нейтральных дефектов  $D^0$  (со спином  $\sigma = \pm 1/2$ ) в пару заряженных (со спином  $\sigma = 0$ ) дефектов подобно экзотермической реакции



выделяющаяся энергия которой играет роль корреляционной энергии  $U$  ( $< 0$ ) такой пары независимых дефектов (пары с альтернативной валентностью). При этом энергетическая схема уровней таких дефектов в щели сформулирована с учетом наличия эмпирически установленных почти дискретных уровней ( $\approx E_g/4$ ,  $\approx E_g/2$ ) при  $|U| \approx E_g/2 \sim 1 \text{ эВ}$  на фоне в остальном практически пустой щели. Основой этой модели, в отличие от модели (4.3), является скорее учет специфических химических свойств атомов вещества, прежде всего атомов халькогена (S, Se, Te;  $z_0 = 2$ ), содержащих слабо участвующие в образовании ковалентных связей (синглетные) «неподеленные пары» электронов, чем учет особенностей аморфной структуры стекла.

\* \* \*

В обеих моделях получен ряд существенных следствий, в том числе доминирование диамагнетизма и слабый эффект внешних факторов ( $c_i$ ,  $F$ ), согласующихся с опытными данными; основное и метастабильные возбужденные состояния электронных пар должны играть роль центров эффектов, характеризующихся соотношениями (4.1) (см. <sup>74, 77, 2, 83, 88, 90-99</sup>). Вместе с тем

в этих моделях и при их сопоставлении с экспериментом возник ряд серьезных проблем (см. также<sup>88, 89, 100–103, 105</sup>), которые касаются общей природы электронных пар с  $U < 0$  и столь большой  $|U| \sim 1$  эВ, величины  $g(\bar{E})$  ( $g(\bar{E}) \approx 10^{19}–10^{20}/\text{см}^{-3}\text{эВ}^{-1}$  или  $g(\bar{E}) \approx 0$ ), природы квазидискретных термов ( $\approx E_g/4$ ,  $\approx E_g/2$ ) и связи  $|U| \approx E_g/2$  в щели, а также соотношений между центрами различных процессов в СП и, наконец, связи между электронными парами и особенностями структуры стекла, определяющими его низкотемпературные свойства. Это может указывать на более сложную структуру состояний щели, чем полагалось в моделях (4.3) и (4.4). Вопрос об однозначности использованной в модели (4.4) концепции точечного дефекта в стекле также не является простым (см. ниже и<sup>34</sup>).

## 5 ЭЛЕКТРОННЫЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ В СТЕКЛАХ

Более общий подход, который позволяет построить по существу микроскопическую теорию электронных локализованных состояний в *собственной структуре* стекла и определяемых ими явлений в СП, а также решать проблемы моделей (4.3) и (4.4), основан на представлении об автолокализации электронов в мягких атомных конфигурациях стекла<sup>8, 39, 104</sup>.

### 5.1. Автолокализованные состояния.

#### Электронные пары с отрицательной корреляционной энергией

Обычно, в частности для поляронов<sup>79</sup>, определяющее автолокализацию электрона взаимодействие его с близкими атомами является сильным, с характерной энергией (константой деформационного потенциала и т. п.) порядка нескольких электрон-вольт, но реализуется в малой степени из-за препятствующей деформации среды ее большой упругости ( $k \approx k^{(0)} \equiv M\omega_B^2$ ), см. раздел (3.1), или значительной средней скорости нелокализованного электрона. При этом энергия автолокализации (АЛ)  $W_1 < 0$ , т. е. выигрыш энергии системы за счет взаимодействия электрона с деформируемой им средой, и характерное атомное смещение  $u_p \equiv a_0 x_p$  малы:  $|W_1| \ll \hbar^2/2m_e a_1^2 \sim 1$  эВ и  $u_p \ll a_0 \approx 1$  Å. Рассматриваемые здесь электронные автолокализованные (АЛ) состояния существенно отличаются в этом и других аспектах от полярных. Именно, эти АЛ состояния образуются в основном благодаря взаимодействию электрона в «затравочном» (в недеформируемой среде) локализованном состоянии  $\Psi_q$  малого размера  $\rho_q \approx a_1$ , с уровнем энергии  $E_q$  в хвосте соответствующей зоны, со слабо связанным «атомом» в мягкой конфигурации (3.1) в области локализации  $\Psi_q$ <sup>104</sup>. Для случайного параметра  $Q_q (> 0)$  этого взаимодействия распределение можно считать узким:  $Q_q \approx Q_q(a_1) \approx Q_0 \gg Q_q(\rho_q)$  при  $\rho_q \gg a_1$ , при типичной  $Q_0 \approx 3$  эВ. При этом сильное электронно-атомное взаимодействие реализуется в большой степени (если не полностью) именно поэтому, что  $\rho_q \approx a_1$  и мягкая конфигурация сравнительно легко перестраивается благодаря малости квазиупругой константы «атома»  $k \ll k^{(0)}$  (3.3) — (3.5). При заселении  $\Psi_q$  электроном (со спином  $\uparrow$ , например) «атом» в поле последнего испытывает значительное смещение  $|x|$ , сравнимое с 1 (при этом сильно деформируется окружающая среда), а величина понижения электронного уровня  $J_q(x) \equiv E_q(x) - E_q(<0)$  сравнима с  $Q_0$ , тогда как рост потенциальной энергии «атома» сравнительно невелик и тоже сравним с  $Q_0$ ,  $V(x) \leq 0,1A \sim Q_0$  при  $k \ll 0,1K^{(0)}$ . В итоге энергия системы в целом понижается сильно, т. е. на сравнимую с  $Q_0$  величину, и образуется АЛ состояние электрона при значительной  $|W_1| \ll Q_0$  и равновесном смещении «атома»  $|x_1| \ll 1$ . Добавление второго электрона с противоположным спином ( $\downarrow$ ) приводит к росту равновесного смещения «атома»,  $|x_2| > |x_1|$ , и величины энергии АЛ.  $|W_2| >$

$> |W_1|$ , для синглетной ( $\sigma = 0$ ) электронной пары (сказанное об электронных состояниях при тривиальной кодификации относится и к дырочным). При этом наибольшие возможные для стабильных парных состояний (см. ниже)  $|x_2|_{\max}$  и  $|W_2|_{\max}$  предельно велики,  $|x_2|_{\max} \sim 1$  и  $|W_2|_{\max} \sim \sim Q_0$ , в отличие от таковых для поляронных и других АЛ состояний. Энергия АЛ состояний здесь описывается выражениями<sup>8, 79, 104</sup>

$$E(n) \equiv E_n(x_n) = nE_q + W_n + U_c \delta_{n,2} + \text{const} \quad (n = 1, 2), \quad (5.1)$$

$$W_n \equiv W_n(x_n) < 0, \quad W_n(x) = V(x) + nJ_q(x) \quad \text{и} \quad U_c \equiv U_c(x_2) > 0; \quad (5.2)$$

здесь  $\delta_{n,2} \equiv \{1 \text{ при } n = 2; 0 \text{ при } n \neq 2\}$ , а

$$W_n = \tilde{W}_n^{(\Gamma)}(k) \approx -\frac{Q_0^2 n^2}{2ka_0^2} < 0 \quad \text{при} \quad k^{(0)} \gg k^* = p^* Q_0^{2/3} A^{1/3} a_0^{-2}, \quad (5.3)$$

$$= \tilde{W}_n^{(\text{АГ})} \approx \tilde{W}_n^{(\Gamma)}(k^*), \quad |\tilde{W}_2^{(\text{АГ})}| \approx \varepsilon_g(Q_0) = 2p_1 Q_0 \left(\frac{Q_0}{A}\right)^{1/3} \\ \text{при} \quad 0 \leq k \leq k^*, \quad 2p_1 \sim 1 \sim p^*, \quad (5.4)$$

когда равновесное смещение  $x_n$  равняется соответственно почти гармоническим ( $W_n \sim x_n^2$ ,  $x_n^{(\Gamma)} \approx nQ_0/ka_0^2$ ) или ангармоническим ( $W_n \propto x_n^4$ ,  $x_n^{(\text{АГ})} \approx \approx x_n^{(\Gamma)}(k^*)$ ). Синглетное парное АЛ состояние стабильно, когда его корреляционная энергия  $U = E(2) + E(0) - 2E(1) < 0$ ,

$$U = \tilde{U}^{(\Gamma)}(k) = U_c - \frac{Q_0^2}{ka_0^2} < 0 \quad \text{при} \quad k^{(0)} \gg k > k^*, \quad (5.5)$$

$$= \tilde{U}^{(\text{АГ})} = \tilde{U}^{(\Gamma)}(k^*) = U_c - \frac{1}{2} \varepsilon_g(Q_0) < 0 \quad \text{при} \quad k^* \geq k \geq 0, \quad (5.6)$$

при

$$\dot{U}_c < \frac{1}{2} \varepsilon_g(Q_0), \quad k < k_l = \frac{Q_0^2}{U_c a_0^2} (< k^{(0)}), \quad \tilde{U}^{(\Gamma)}(k_l) = 0, \quad (5.7)$$

и  $Q_0 A^{-1} > \varphi(\eta, \xi)$  (в основном при  $\varphi(\eta, \xi) \approx |\eta| + |\xi|$ ). Эти критерии выполнены для значительной доли атомов при (3.1), для типичных  $U_c \sim \sim 0,3$  эВ и  $Q_0 \sim 3$  эВ, что отвечает значительной концентрации таких пар в СП (см. (5.14))<sup>79,82</sup>. Фактически соотношения (5.1) — (5.7) отвечают адиабатическому приближению для электронов в состояниях  $\Psi_q$  при  $\hbar\omega_D \ll Q_0 \ll A$ , и, как в теории поляронов, здесь  $W_2 = 4W_1$  и  $|J_q(x_2)| : V(x_2) = 1$ . Адиабатический локальный потенциал  $W_n(x)$  остается критическим, поскольку перенормированные за счет электронно-атомной связи параметры  $\eta$  и  $\xi$  остаются малыми по величине (см. (3.27))<sup>106</sup>:

$$\begin{aligned} \eta \rightarrow \eta_n &\equiv \eta(\Lambda) = (\eta + nq^{(2)}) [1 + 3\lambda_n^{-1}(\chi_n^2 + 2\kappa_n)], \quad |\eta_n| \ll 1, \\ \xi \rightarrow \xi_n &\equiv \xi(\Lambda) = (\xi + nq^{(3)}) (1 + \kappa_n), \quad \xi_n^2 \ll 1 \end{aligned} \quad (5.8)$$

при  $q^{(j)} \equiv A^{-1} \left. \frac{d^j J_q(x)}{dx^j} \right|_{x=0}$  и  $|q^{(j)}| \ll 1$ ; здесь  $\kappa_n$  — обращающийся в нуль при  $n = 0$  корень уравнения  $\chi^3 + 3\chi^2 + \lambda_n \chi + \rho_n = 0$  при  $\lambda_n \equiv \equiv 8(\eta + nq^{(2)}) (\xi + nq^{(3)})^{-2}$  и  $\rho_n \equiv 16nq^{(1)} (\xi + nq^{(3)})^{-3}$ .

Поскольку  $|W_2(k=0)| = |W_2(k^*)| = \varepsilon_g(Q_0) \sim Q_0$  при  $U < 0$ , различаем два случая:

$$\varepsilon_g(Q_0) \geq E_g \quad \text{или} \quad E_g > \varepsilon_g(Q_0) (\gg U_c), \quad (5.9)$$

соответственно для СП ( $E_g \approx 1-3$  эВ) или диэлектрических стекол ( $E_g \approx \approx 5-10$  эВ). В первом случае (5.9) спектры величин  $|U|$  и  $|W_2|$  ограничены сверху, так что

$$|W_2| \leq |W_2|_{\max} \equiv W_{\max} = 4|W_1|_{\max} = E_g \quad \text{и} \quad |U| \leq |U|_{\max} \equiv \equiv U_{\max} = \frac{1}{2} W_{\max} = \frac{1}{2} E_g, \quad (5.10)$$

вследствие известного квантового явления отталкивания близких взаимодействующих термов<sup>108a</sup> для состояний, порожденных двумя зонами (проводимости и валентной), в щели по подвижности. Этот эффект здесь отвечает отталкиванию электронного терма, понижающегося при автолокализации, от порога подвижности  $E_v^*$  валентной зоны (и аналогично для дырочного терма) за счет межзонного взаимодействия, между состояниями щели от обеих зон. (Рассматриваемые обстоятельства и эффект (5.10) были описаны в<sup>8</sup> (с. 289); см.<sup>79,107</sup>.

Различные подходы к описанию и анализу этого эффекта развивались в<sup>109, 110</sup> при исследовании уравнения Шредингера  $\{E_q(x) - [E_q + J_q(x)]\} \cdot \psi_q(x) = \sum_p I_{qp}(x) \cdot \psi_p(x)$  (см. 108), для которого большая часть матричных элементов  $I_{qp}(x)$  переходов между состояниями  $\psi_q$  «своей» зоны (проводимости — для электрона) и  $\psi_p$  «чужой» зоны (валентной) конечна за счет вклада случайных полей в стекле, при  $\sum_p |I_{qp}(x)| \ll Q_0$  и  $|I_q(x)| \ll Q_0$  ( $J_q(0) = 0 = I_{qp}(0) = I_{qq}(x)^*$ ). Адекватность обоих подходов, по-видимому, ограничена, хотя и в разных аспектах, и рассматриваемая проблема количественного описания этого эффекта представляется в заметной мере открытой.

Для второго же случая (5.9)

$$E_g \gg W_{\max} = |W_2(k=0)| = \epsilon_g(Q_0) = 2U_{\max} = 2|U(k=0)|. \quad (5.11)$$

Таким образом, в случае (5.10) парные АЛ состояния с  $U < 0$  образуются лишь в мягких конфигурациях с не слишком малыми  $k \geq k_g \approx Q_0^2 E_g^{-1} \geq k^*$ , при  $k \leq k_l (< k^{(0)})$ , а в случае (5.11) — с любыми  $k \leq k_l$ . Состояния (5.3), вообще говоря, в случае (5.10) вносят заметный вклад при  $\epsilon_g \approx E_g$ , но не при  $\epsilon_g \gg E_g$ , а в случае (5.11) эффект отталкивания не существует,  $U_{\max} \ll E_g/2$ , так что ситуация в этих двух случаях различна.

Заметим, что триплетные ( $\sigma = 1$ ) парные АЛ состояния отвечают возбуждениям со значительной энергией (на 1 частицу)  $\epsilon_{ex}^* \sim U_{\max}/2$  в щели при  $|U(\uparrow\downarrow)| = |U(\uparrow\uparrow)| \sim |U(\uparrow\uparrow)|$ ; это аналогично известной ситуации для молекул водорода<sup>108</sup> (см. 79). Как обычно в таких случаях, когда  $E_2(\uparrow\uparrow) = E_2(\uparrow\downarrow) + \epsilon_{ex}^*$ , в явлениях с распадом или образованием подобных пар (рекомбинация, фотолюминесценция и т. п.) могут проявиться эффекты, зависящие от значения спина пары.

Вообще говоря, можно различать три основных возможных типа электронных и дырочных синглетных пар в АЛ состояниях, локальных центров  $A^{\pm l}$ , с разными значениями заряда  $e^* = \mp l |e|$ : нейтральные ( $l = 0$ ) однократно ( $l = 1$ ) и двухкратно ( $l = 2$ ) заряженные. Такая синглетная пара подобна слабой ковалентной связи в мягких конфигурациях. Так, роль центра  $A^{\pm 2}$  может играть слабая, «неправильная», ковалентная связь между ионами халькогена ( $C^{\pm 1} - C^{\pm 1}$ ) в СП а- $C_{1-x}Q_x$  (см. также<sup>2</sup>), роль  $A^{\pm 1}$  — дефекты  $D^{\pm 1}$  в модели (4.4), а роль  $A^0$  — слабая ковалентная связь в моделях (4.3). В этом смысле синглетные электронные (дырочные) пары в моделях (4.3) и (4.4) выглядят как частные реализации рассматриваемых АЛ пар. По-видимому, основной вклад вносят центры  $A^{\pm 2}$ , поскольку концентрация

<sup>\*</sup>) Почти линейное вдали от  $E_{v,c}^*$  понижение терма  $J_q(x) = -\alpha_q |x|$  в щели замедляется и состояния обеих зон заметно смешиваются,  $\psi_q(x) = c_q(x) \psi_q + \sum_p c_{qp}(x) \psi_p$

при  $\sum_p |c_{qp}(x)|^2 \sim |c_q(x)|^2$ , при достаточно больших  $|x|$ . При этом терм парного

АЛ состояния  $E_q(x_2)$ , отталкиваясь, останавливается около  $E_{v,c}^*$ :  $E_q(x_2) = E_{v,c}^* \pm \Delta_q$  при  $|J_q(x_2)| \approx E_g - \Delta_q$ ,  $0 \leq \Delta_q \ll E_g/2$  и  $\Delta_q \sim (\sum_p |I_{qp}(x^*)|^2)^{1/2}$  при  $E_q(x^*) = E_{v,c}^*$ .

Как следствие,  $W_{\max} \equiv |W_2(k_2)| = E_g(1 - \delta)$  при  $\delta \equiv (\Delta_q)_{cp}/E_g \ll 1$ .

оборванных связей мала и локальные флуктуации состава способствуют преобладанию заряженных центров. Это обстоятельство дает ключ к пониманию слабой чувствительности свойств таких стекол к введению высокой концентрации  $c_h$  ( $\sim 0,1$ ) атомов водорода, способных «уничтожить» оборванные связи, а также к решению некоторых проблем модели (4.4) (см. <sup>65, 105</sup>).

## 5.2. Плотность состояний. Термодинамические свойства

Плотность состояний квазинепрерывного спектра рассматриваемой системы в щели (по подвижности) на одну частицу

$$g(E) = \sum_n g_n(E), \quad g_n(E) = \sum_{\alpha=1,2} g_n^{(\alpha)} \left( \frac{E_n^{(\alpha)}}{n} \right)_{E_n^{(\alpha)}=nE} \quad (5.12)$$

где  $n = 1$  отвечает вкладу одночастичных состояний хвостов обеих зон ( $\alpha = 1, 2$ ) с  $U > 0$ , а  $n = 2$  — парных АЛ состояний с  $U < 0$ <sup>8, 79, 104, 111</sup>. Здесь  $g_n^{(\alpha)}(E)$  определяется формулой вида (3.2) — интегралом по  $k$  и  $E_q$  от  $g_0^{(\alpha)}(E_q) G(k) \delta(E - E_q + (-1)^\alpha \delta_n^{(\alpha)}(k))$  при  $\delta_n^{(\alpha)}(k)n = W_n^{(\alpha)}(k) + U_c^{(\alpha)} \delta_{n,2}$  по области  $E_c^* > E_q > E_v^*$  и в случае (5.10) при  $k \geq k_g$ , т. е.  $|W_2^{(\alpha)}(k)| \leq E_q$ . «Затравочная» в отсутствие автолокализации плотность состояний  $g_0^{(\alpha)}(E)$  данной «зоны» ( $\alpha$ ) в щели по подвижности, вообще говоря, включает слабо спадающую функцию в области  $E_1^{**} < E < E_c^{**}$  или  $E_v^* < E < E_2^{**}$  и быстро спадающую функцию «хвост» обычного вида при  $E < E_1^{**}$  и  $E > E_2^{**}$  с типичным параметром спада  $w_\alpha^* \sim 0,1 E_g$  и того же масштаба  $\delta_\alpha^* \equiv |E_\alpha^{**} - E_\alpha^*|$  (см., например, <sup>74, 75, 122</sup>). При этом  $g_1^{(\alpha)}(E)$  и  $g_0^{(\alpha)}(E)$  качественно похожи, но быстрый спад  $g_1^{(\alpha)}(E)$  в щели фактически начинается ниже  $E_\alpha^*$  на величину  $\sim |W_1^{(\alpha)}|_{\max} \approx \min\{E_g, \varepsilon_g\}/4$ .

Для СП (случай (5.10))  $g_2^{(\alpha)}(E)$  определяется в целом вкладом состояний (5.3), но при реалистичных  $E_g \approx \varepsilon_g$  содержит также некоторый вклад состояний (5.4). Последний отвечает смещению плотности состояний около  $E_\alpha^*$  на величину  $(W_{\max}^{(\alpha)} - U_c^{(\alpha)})/2$  в глубь щели,

$$g_{2(\Gamma)}^{(\alpha)}(E) \approx G(k^*) g_0^{(\alpha)} \left[ E - \frac{(-1)^\alpha}{2} (W_{\max}^{(\alpha)} - U_c^{(\alpha)}) \right]$$

при  $W_{\max}^{(\alpha)} = E_g \gg U_c^{(\alpha)}$ , и значителен в интервале с шириной  $\approx \max\{U_c; \delta^* + w^*\}$  около середины щели  $\bar{E}$ ,  $E_c^* - \bar{E} = \bar{E} - E_v^* = E_g/2$ . Вклад же состояний (5.3)  $g_{2(\Gamma)}^{(\alpha)}(E)$  спадает в глубь щели как  $g_0^{(\alpha)}(E)$  лишь около  $E_\alpha^{**}$  и затем глубже, чем  $\bar{E} - (-1)^\alpha \gamma_\alpha (\Delta_\alpha^* + w_\alpha^*)$  при  $\gamma_\alpha \sim 1$ . Однако он медленно спадает в существенной промежуточной области <sup>111</sup>:

$$g_{2(\Gamma)}^{(\alpha)}(E) \sim |E_\alpha^* - E + \frac{1}{2} U_c^{(\alpha)}|^{-2}. \quad (5.13)$$

В этой, основной, области  $E$  около  $\bar{E}$   $g_{2(\Gamma)}^{(\alpha)}(E)$  определяется перекрывающимися двумя почти плоскими полосами (5.13), а при  $\varepsilon_g \approx E_g$  некоторый вклад вносят также две более «узкие» полосы  $g_{2(\Gamma)}^{(\alpha)}(E)$  (рис. 4). В этой связи отметим, что симметрия характеристик электронных и дырочных пар состояний для СП, эмпирически найденная ранее и отраженная в соотношении  $|U| = E_g/2$ , предположенном в модели (4.4), здесь является следствием (5.10). При этом  $U_{\max}^{(1)} = E_g/2 = U_{\max}^{(2)}$  не только для  $Q_0^{(1)} \approx Q_0^{(2)}$ , но и для различных  $Q_0^{(1)}$  и  $Q_0^{(2)}$  ( $Q_0^{(1)}, Q_0^{(2)} \geq E_g$ ). Фактическое перераспределение электронов при их переходах из заполненной полосы  $g_2^{(2)}(E)$  состояний, отщепленных от хвоста «валентной зоны» (их доля  $f_2 \sim c_a \sim 0,1$ ) в пустую полосу  $g_2^{(1)}(E)$  состояний из хвоста «зоны проводимости» ( $f_1 \sim c_a$ ), приводит к образованию реальных стабильных электронных ( $2e$ )<sub>0</sub> и дырочных ( $2h$ )<sub>0</sub> пар с  $\sigma = 0$  и

$U < 0$  при эффективной  $|U| = |U|_{\max} = (1/2)E_g$  около  $E = \bar{E}$ . Их плотность состояний выглядит как две полосы квазинепрерывного спектра, смыкающиеся на общей границе  $E^{(0)} \approx \bar{E}$ , с шириной  $\sim \{U_c; \delta^* + w^*\} \ll E_g/2$  и высотой  $g_2(E^{(0)}) \approx 10^{19}-10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$  ( $\sim G(k_y) Q_0^2 w^* a_1^3 (E^*) / A U_c^2$ ), отвечающей значительной концентрации пар  $c_2 \approx a_1^3 g_2(E^{(0)}) E_g^*/2 \sim f c_t \sim 10^{-2}-10^{-3}$ ,  $c_t$  — доля состояний в «хвостах зон»,  $c_t \approx 10^{-1}-10^{-2}$ . Пиннинг  $\zeta = E^{(0)} \approx \bar{E}$  (малое смещение  $\zeta$ ) относительно роста концентрации введенных

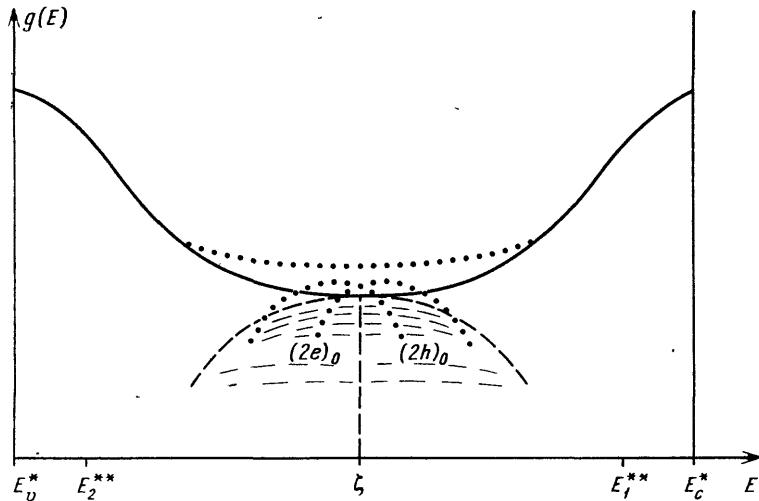


Рис. 4. Схематический вид плотности состояний  $g(E)$  в щели по подвижности для СП. Обозначения объяснены в тексте. Полосы («пики»), ограниченные штриховой кривой (и, отчасти заштрихованные), отвечают состояниям, заселенным электронными  $(2e)_0$  и дырочными  $(2h)_0$  парами. Пунктирная кривая соответствует возможному поведению  $g(E)$ , когда вклад  $g_2(A\Gamma)(E)$  замечен

при стекловании примесных (непереходных) атомов  $c_i \leq 10^{-2}$ , электрического поля  $F \leq F^* \approx (1/2)E_g/\ln[G(k_y)Q_0^2 w^*/AE_g^2]^{-1} \approx 10^6-10^7 \text{ В/см}$  или температуры  $T \leq T_g/2 \ll T^* \sim |e|a_1 F^* \approx 10^5-10^4 \text{ К}$  определяется заселенными парными состояниями

$$\zeta - E_v^* = E_c^* - \zeta = \frac{1}{2}E_g \text{ при } g(\zeta) = g(E^{(0)}) \approx 10^{20}-10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1} \quad (5.14)$$

(ср. модель (4.3), а также модель (4.4) при  $g(\zeta) \approx 0$ ). Такая система (СП) практически недопирема и диамагнитна, поскольку концентрация центров ЭПР  $c_1 \approx g_1(\zeta) a_1^3 w^*$  мала,  $g_1(\zeta) \ll g_2(\zeta)$  и  $c_1 \ll c_2$ , хотя и конечна, в согласии с экспериментом ( $c_1 \leq 10^{-6}$ ; см. § 111, \*).

Для диэлектрических стекол (случай (5.11))  $g_2(E)$  и  $c_2$  на много порядков меньше, чем в СП:

$$c_2 \leq \frac{1}{2}g_2(\bar{E}) a_1^3 E_g \sim (10^{-2}-10^{-3}) q_0, \quad q_0 \equiv \frac{g_0(|E^*-vw^*|)}{g_0(E^*)} \ll 1, \quad (5.15)$$

например,  $q_0 \sim \exp(-v) \ll 1$  при  $v \equiv |(1/2)E_g - |U(k=0)||/w^*$  (для a-SiO<sub>2</sub> может быть  $v \approx 5-7$  при  $E_g \approx 9 \text{ эВ}$ ,  $w^* \approx 0,2-0,3 \text{ эВ}$  и  $|U(k=0)| \approx 3 \text{ эВ}$ ). При этом, в согласии с экспериментом и в отличие от СП, примесные атомы могут вносить существенный вклад в электронные свойства таких стекол уже при довольно низких  $c_1$  ( $\ll 10^{-2}$ ) в отсутствие заметного пиннинга  $\zeta \approx \bar{E}$  и существенную роль могут играть одночастичные состояния — центры ЭПР.

\* С ростом плотности вещества (при высоком давлении, отжиге и т. п.) вместе с  $c_2$  ( $\bar{p}_a$ ) (см. ниже (3.10)) уменьшаются  $c_2$ ,  $g_2(E)$  и  $g_2(\zeta)$  и, значит, ослабляются пиннинг  $\zeta$  и обсуждаемые далее явления, определяемые центрами с  $U < 0$ .

### 5.3. Локализованные электронные возбуждения. Слабонеравновесные явления

В этом разделе речь идет в основном о свойствах СП, т. е. о случае (5.10) и (5.14). Квазинепрерывный спектр одночастичных локализованных возбуждений ((1e), (1h)), возникающих при распаде основных АЛ пар ((2e)<sub>0</sub>, (2h)<sub>0</sub>), имеет щели — для процессов тепловых, при релаксации среды, и оптических, без такой релаксации. Тепловая щель имеет ширину  $\epsilon_{th} = U_{max} = \frac{1}{2} E_g$ , тогда как оптическая щель — ширину  $\epsilon_{opt} = U_{max} + 2 |W_1|_{max} = E_g$ <sup>79, 105</sup> (ср. <sup>83</sup>). При этом и с учетом обычной генерации электронно-дырочных ( $e - h$ ) пар энергия активации проводимости  $W_a = \min \{|\zeta - E_a^*|; \epsilon_{th} + \epsilon_h\} \approx E_g/2$  (при типичных значениях  $w^* \ll E_g$  и энергии активации переключковой подвижности  $\epsilon_h \ll E_g$ ), а полная ширина оптической щели  $E_{opt} = \min \{\epsilon_{opt}, E_g\} = E_g$ , и край оптического поглощения может рассматриваться как резкий (см. раздел 4.1), коль скоро он определяется распадом АЛ пар (или рождением  $e - h$ -пар), когда урбаховское поглощение определяется вкладом простых экспоненциальных хвостов «зон»; см. <sup>112</sup>). Это находится в согласии с экспериментом.

Квазинепрерывный спектр локализованных двухчастичных возбуждений ((2e)<sub>ex</sub>, (2h)<sub>ex</sub>) основных АЛ пар, в отличие от спектра возможных экситонов, не имеет щели (как и в модели (4.3) и в БКШ-модели сверхпроводника <sup>\*)</sup>). При этом можно различать возбуждения низкоэнергетические, с энергией на частицу  $\epsilon_{ex} \ll U_{max}/2 \approx E_g/4$ , и высокоэнергетические,  $\epsilon_{ex} \gg E_g/4$ . К последним принадлежат и триплетные АЛ пары ((2e)<sub>↑↑</sub>, (2h)<sub>↑↑</sub>), а также возбуждения (1e) и (1h). Для электронных возбуждений, ассоциированных смягкими конфигурациями, вообще характерно явление метастабильности. Оно наиболее ярко проявляется для высокоэнергетических возбуждений, для которых перестройки межатомных связей отвечают большим атомным смещениям  $|\Delta x| \sim 1$  и, в этом смысле, образованию долгоживущих «дефектов» (не обязательно сводящихся к дефектам Френкеля или Шоттки) относительно исходной структуры стекла, в частности фотоструктурным превращениям в СП; см. <sup>74, 113, 114, 115, 120</sup>). Элементарный акт такого дефектообразования включает франк-кондовский переход при поглощении фотона и переходы туннельные или типа Ландау — Зинера <sup>108a</sup>, а также конкурирующие термически активационные переходы — распад дефектов. Анализ вероятности  $P(\omega, T)$  и других характеристик процесса образования дефектов, индуцированного поглощением фотона с энергией  $\hbar\omega \approx E_g$ , приводит к ряду предварительных результатов, из которых можно выделить следующие.

Вероятность  $P(\omega, T)$  наиболее велика при  $T = 0$  и с ростом  $T$  монотонно убывает при высоких  $\hbar\omega \geq \bar{E}_g^{**}$  ( $\hbar\omega \approx E_g$ ). С другой стороны,  $P(\omega, T = 0) = 0$  при более низких  $\hbar\omega < \bar{E}_g^*$  ( $\hbar\omega \approx E_g$ ) или  $P(\omega, T = 0)$  экспоненциально мала, определяясь атомными туннельными переходами, при промежуточных  $\omega$ ,  $\bar{E}_g^* \leq \hbar\omega \leq \bar{E}_g^{**}$ ; при этом  $P(\omega, T)$  с ростом  $T$  изменяется немонотонно, сначала возрастая и затем, благодаря отжигу при  $T_g \geq T \geq T_{отж}$ , убывая (рис. 5). При  $\hbar\omega \geq \bar{E}_g^{**}$  процесс, т. е.  $P(\omega, T)$ , слабо зависит от  $\omega$  (плато при  $T = \text{const}$ ). Пороговые энергии  $\bar{E}_g^*$  и  $\bar{E}_g^{**}$  — средние по ансамблю мягких конфигураций значения характеристик  $\bar{E}_g^*$  и  $\bar{E}_g^{**}$  адиабатического потенциала системы, отвечающего рассматриваемым переходам; его барьеры обеспечивают метастабильность возбуждений и «дефектов» (рис. 6). При этом  $\bar{E}_g^* < \bar{E}_g^{**} \leq E_g$  и  $\bar{E}_g^* \approx \bar{E}_g^{**} \approx E_g$ .

Далее, знак и величина изменения объема (толщины пленки) стекла,  $\Delta\Omega(\omega) \equiv \Omega(\omega) - \Omega_0$ , в этих процессах зависит от величины отношения

<sup>\*)</sup> Оптическое возбуждение и миграция (проводимость) АЛ пар в целом пренебрежимы здесь, в согласии с моделью (4.3).

$\gamma_{12} \equiv p_1(\omega) c_2 / p_2(\omega) c_a^*$ , где  $p_1(\omega) c_2$  отвечает распаду электронных (дырочных) пар при поглощении фотона, а  $p_2(\omega) c_a^*$  — образованию новых пар. При  $\gamma_{12} > 1$  соответствующие таким парам химические связи ослабляются, имеет место «фоторасширение»,  $\Delta\Omega(\omega) > 0$ . При этом число двухъямыых

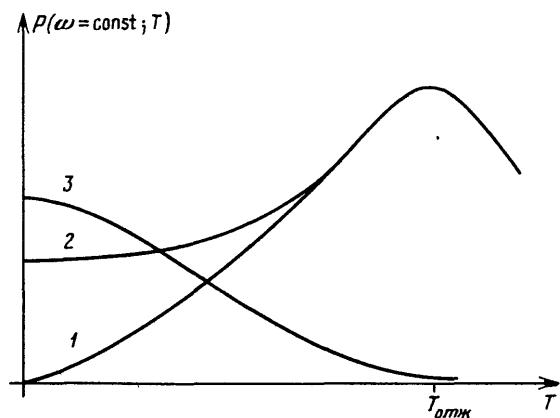


Рис. 5. Схематический вид возможных типов зависимости  $P(\omega = \text{const}; T)$  от температуры  $T$ .  
 $T_{\text{отж}}$  — эффективная температура отжига. (1):  $\hbar\omega < \bar{E}_g^*$ , (2)  $\bar{E}_g^* \geq \hbar\omega < \bar{E}_g^{**}$ , (3)  $\hbar\omega \geq \bar{E}_g^{**}$

атомных потенциалов и туннельных ДУС в них, а также обусловленные ими аномальные теплоемкость  $C(T) (\propto T)$  и другие характеристики при  $T \leq 1 \text{ K}$  возрастают. Это имеет место, скорее, при  $\hbar\omega < \bar{E}_g^*$  и  $\hbar\omega \approx E_g$ . Противоположное при  $\Delta\Omega(\omega) < 0$  и  $\Delta C(T) < 0$  для  $T \leq 1 \text{ K}$  имеет место, когда  $\gamma_{12} < 1$ ; это может реализоваться при  $\hbar\omega > \bar{E}_g^{**}$  и  $\hbar\omega \approx E_g$ , когда

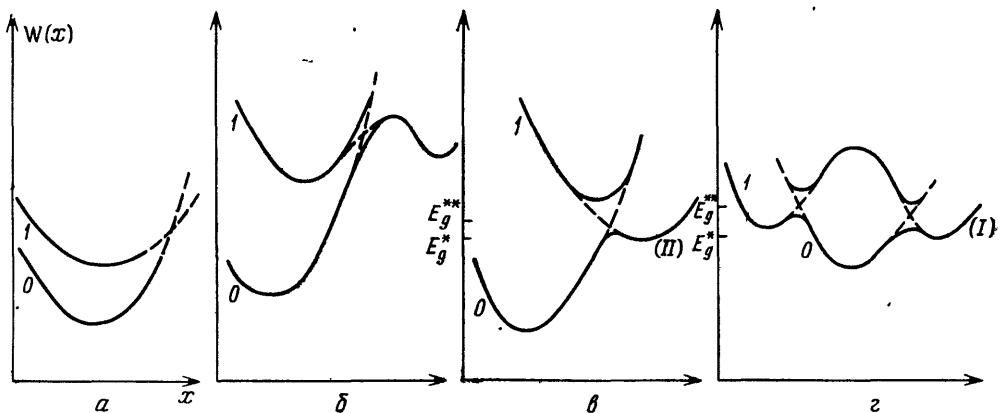


Рис. 6. Типичные адиабатические потенциалы основного (0) и возбужденного (I) состояний мягкой конфигурации.

В случаях рис. б и в отщепленная нижняя ветвь (I) отвечает двухъямыому потенциалу, а в случае рис. г — трехъямыому потенциалу с существенно неэквивалентными центральной и боковыми ямами

рождающиеся электронно-дырочные пары населяют мягкие конфигурации с образованием новых электронных (дырочных) пар. Подобная ситуация при  $\Delta C(T) < 0$  для  $T \leq 1 \text{ K}$  и  $\hbar\omega \approx E_{\text{opt}}$ , по-видимому, была недавно обнаружена в а-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>116</sup>.

Такие эффекты — одно из проявлений общей связи в СП между аномальными низкоэнергетическими возбуждениями и электронными локализованными состояниями, порожденными мягкими конфигурациями<sup>65</sup>. Обсуждаемые фотоструктурные превращения приводят, в частности, к появлению локализованных электронных состояний, так что оптическая щель должна

уменьшаться  $|\Delta E_{\text{opt}}(\omega)|$ , а ее уменьшение  $|\Delta E_{\text{opt}}(\omega)|$  должно расти с ростом  $\omega$  до «плато»,  $|\Delta E_{\text{opt}}|_{\max} \ll E_g/2$  при  $\hbar\omega > \bar{E}_g^{**}$ , в согласии с опытом<sup>114, 115</sup>. Существование долгоживущих возбуждений и определяемых ими изменений структуры отвечает наличию долговременной, медленной их релаксации. Последняя характеризуется макроскопическим масштабом времен ( $>10^3$  с) и проявляется также в других явлениях, в частности в фотопроводимости (см.<sup>121</sup>).

Можно выделить здесь два класса возможных центров фотолюминесценции (ФЛ)<sup>65, 79, 105</sup>:

I. Высокоэнергетические возбуждения  $(2e)_{\text{ex}}^* \equiv \{(1e)^* + e^*\}$  и  $(2h)_{\text{ex}}^* \equiv \{(1h)^* + h^*\}$ , в которых состояние одного из носителей заряда ( $e^*$ ,  $h^*$ ) локализовано слабее ( $\rho^* \gg a_1$ ), чем состояние другого ( $(1e)^*$ ,  $(1h)^*$ ).

II. АЛ экситоны,  $\{(1e)^* + h^*\}$ ,  $\{(1h)^* + e^*\}$ , подобной же структуры. Энергия пиков ФЛ  $E_{\text{ФЛ}}^{(l)}$  ( $1 \leq l \leq l_0$ ), при наличии  $l_0$  типов центров ( $1 \leq l_0 \leq 4$ ), близки,  $E_{\text{ФЛ}}^{(l)} \approx E_g/2$ , их разности сравнимы с ширинами пиков  $\sim [E_g \hbar (2k_g/M)^{1/2}]^{1/2} \sim 0,1$  эВ, и могут быть выделены одна или несколько полос ФЛ. Пороговая энергия возбуждения ФЛ  $E_{\text{X}}^{(II)}$  (ФЛ) =  $E_{\text{opt}}$ , но несколько меньше для центров (I),  $0 < E_{\text{opt}} - E_{\text{X}}^{(I)}(\text{ФЛ}) \leq 0,1 E_{\text{opt}}$ , и последние могут определять наблюдаемую в СП при  $E_{\text{opt}} - \hbar\omega \approx 0,1 E_{\text{opt}}$  значительную ФЛ, кинетика которой мономолекулярна<sup>102</sup>. Общий стоксов сдвиг очень велик,  $E_{\text{X}}(\text{ФЛ}) - E_{\text{ФЛ}} = E_g/2$ , также в согласии с опытом<sup>102</sup>. Усталость ФЛ определяется здесь фотоструктурными превращениями центров ФЛ в центры конкурирующих безызлучательных процессов, слабо зависящие от  $T$ . С ростом давления  $p$  (плотности  $\rho_a$ ) поведение ФЛ может различаться для центров (I) и (II):  $E_{\text{ФЛ}}^{(II)}(p)$  может изменяться немонотонно, с участком роста, а  $E_{\text{ФЛ}}^{(I)}(p)$  монотонно спадает<sup>49</sup>; сопоставление с опытом<sup>117</sup> может способствовать выделению вкладов центров (I) и (II) в ФЛ в СП.

Тепловое гашение ФЛ (4.2) здесь обусловлено как убыванием вероятности излучательного перехода  $p_r(T)$  с ростом  $T$  из-за испускания колебательных возбуждений с энергией  $\mathcal{E}^* \approx 20-40$  К (аналог спада бесфононной линии поглощения (см.<sup>62</sup>)), так и ростом вероятности  $p_r$  безызлучательных процессов распада центров ФЛ<sup>95</sup>. Учет последнего при специфических, различных в разных моделях<sup>94-96, 118</sup>, предположениях может привести к закону (4.2) в ограниченной области значений параметров системы. Учет же первого фактора  $p_r(T)$  довольно естественно приводит к закону (4.2) при  $I_{\text{ФЛ}} \propto p_r(p_r + p_{nr})^{-1} \propto \exp(-T/T_A)$  для  $T > T'_A \approx T_A \approx \mathcal{E}^* \approx w \approx 10-30$  К, коль скоро  $p_{nr}$  слабее зависит от  $T$  (как и усталость ФЛ, см. выше) и  $p_{nr} \gg p_r$ . В обсуждаемой модели роль испускаемых возбуждений играют возбуждения (3.23), взаимодействующие со слабосвязанным носителем заряда в центре ФЛ<sup>52, 119</sup> (ср.<sup>60</sup>, где подобную роль играют межслойные оптические колебания). Общая количественная теория закона (4.2) еще, по-видимому, отсутствует.

В обсуждаемой теории высокоэнергетические электронные возбуждения — локальные заряженные (или нейтральные) центры различных неравновесных явлений СП — также различаются. Это обстоятельство позволяет, хотя бы качественно, понять трудно интерпретируемые в моделях (4.3) и (4.4) эмпирически найденные различия величины и зависимостей от  $\omega$  и  $T$  сечений коррелированных эффектов фотоЭПР, внутрищелевого поглощения (с характерной энергией  $E_{\text{ВП}} \approx E_g/2$ ), усталости ФЛ<sup>74, 101</sup> и значительный рост числа центров захвата дырок при слабом изменении других эффектов с ростом числа доноров ( $T_l$ ),  $c_1 \approx 10^{-6}-10^{-2}$  ( $\ll c_2$ )<sup>100</sup>, поскольку возбуждения (1e) и (1h) вносят во все эти явления различный вклад<sup>65, 105</sup>.

Полученные в этой теории в случае (5.10) и (5.14) для СП соотношения<sup>8, 79</sup>

$$E_{\text{opt}} = 2E_{\text{ВП}} = 2W_a = 2E_{\text{ФЛ}} = E_{\text{X}}(\text{ФЛ}) = E_g \quad (5.16)$$

описывают эмпирически найденные корреляции этих явлений (см. раздел 4.1, 4.2), т.е. (см. также<sup>8, 79, 110, 121</sup>) эффективные дискретные энергии на фоне квазинепрерывного спектра (ср.<sup>74, 77</sup>).

Для диэлектрических стекол в случае (5.11) многие из этих явлений выражены значительно слабее (см. конец раздела 5.2).

Наконец, низкоэнергетические возбуждения АЛ пар могут внести вклад в теплоемкость ( $C_e \propto T$ ), в общую совокупность туннельных ДУС (см.<sup>2, 77</sup>) и определяемые ими явления ( $\sigma'(\omega) \propto \omega$  и др.) при низких  $T \lesssim 1$  К в СП. Вопрос о роли этого вклада в значительной мере открыт (см.<sup>84, 93</sup>)

#### 5.4. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Обсуждаемая теория локализованных электронных состояний в стеклах позволяет единым образом описать определяемые этими состояниями свойства СП, а также их корреляции между собой и с низкотемпературными свойствами таких стекол, что обусловлено общим их генезисом в мягких атомных конфигурациях. Фундаментальной роли последних и АЛ состояний в них способствуют «несвязывающие» орбитали (неподеленные пары и т. п.) и слабые «неправильные химические связи» (типа Se — Se в a-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), в согласии с опытными данными для СП<sup>74</sup>. Модели (4.3) и (4.4) могут рассматриваться в известном смысле как частные реализации обсуждаемой здесь теории, в рамках которой могут решаться и отмеченные в разделах 4.2, 4.3 проблемы. Ряд проблем рассматриваемой теории касается ее количественных аспектов, а также эффектов взаимодействий между электронными парами и их роли в сверхпроводимости СП (см. <sup>123</sup>).

### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре обсуждались некоторые недавно развитые теоретические представления и основанная на них теория аномальных низкоэнергетических (нефононных) возбуждений и локализованных электронных состояний с сильным межэлектронным притяжением и обусловленных ими аномальных явлений в стеклах, как правило, отсутствующих в кристаллах. Те и другие определяются значительной ангармоничностью стекла, рассматриваемого как гетерогенная структура: в основной совокупности обычных локальных атомных конфигураций случайным образом «растворены» мягкие конфигурации слабо связанных атомов, доля которых значительна,  $c_a \sim 0,1$ , и которым отвечают значительные флуктуации от ближнего порядка (и стехиометрии) и, вообще говоря, избыточный (по сравнению с кристаллом) объем. В этой связи следствием (предсказанием) теории является уменьшение плотностей состояний как низкоэнергетических возбуждений, так и автолокализованных электронных пар с  $U < 0$  (см. (5.15) и ослабление соответствующих свойств стекла с ростом его плотности (высокие давления, отжиг и т. п.)<sup>8</sup> (см. также<sup>48</sup>). Представление о «точечном дефекте» в структуре стекла здесь не выглядит однозначным (см. также<sup>2, 34, 74, 105</sup>): мягкие конфигурации (3.1) и центры  $A^{\pm l}$ , хотя и могут рассматриваться как локальные центры, являются существенной компонентой собственной структуры стекла\*<sup>132</sup>.

\*). После сдачи статьи в редакцию появились новые публикации<sup>124–129</sup>, касающиеся отдельных вопросов, обсуждаемых в этом обзоре. В<sup>124</sup> отмечено, что наряду со случаем при  $F_0^* \equiv F(0, \xi) \neq 0$  возможен и альтернативный случай при  $F_0^* = 0$ , когда в отличие от (3.24) плотность состояний квазигармонических возбуждений может быть вида  $n_{\Gamma K}(\xi) \sim \omega^4$  в области  $\hbar\omega_D \gg \xi = \hbar\omega \gg w$ . Интересные экспериментальные исследования поглощения низкочастотного звука в металлических стеклах представлены в<sup>125</sup>; их интерпретация в этой работе может иметь отношение и кказанному выше в связи с (3.27). Модель<sup>129</sup> может рассматриваться как определенная реализация общей модели (3.1) — (3.3) и (3.11) — (3.14) (см. рис. 3) при вращательной критической моде

Автор имел неоценимую возможность обсудить ряд проблем теории стеклообразных систем с И. М. Лифшицем. Автор благодарен Ю. М. Кагану, М. И. Каганову, М. А. Кривоглазу, Л. П. Питаевскому, М. И. Рязанову и И. И. Ясковцу за полезные обсуждения некоторых вопросов, рассмотренных в этом обзоре, а также З. Хунклингеру, приславшему препринты статей<sup>31, 32</sup> и<sup>125–127</sup>, и К. Танаке за присылку препринта работы<sup>128</sup>.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе  
АН СССР, Ленинград

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zallen R. Physics of Amorphous Solids.— New York: J. Wiley, 1983.
2. Anderson C. W.//Condensed Matter/Ed. R. Ballian.— Amsterdam: North-Holland, 1979.— P. 159.
3. Amorphous Solids/Ed. W. Phillips.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981.
4. McWhan D., Varma C. et al.//Phys. Rev. Ser. B. 1977. V. 15. P. 533.  
Beueler H. et al.//Ibidem. 1980. V. 22. P. 2988.
5. Anderson A. C. et al.//Ibidem. 1984. V. 29. P. 966.
6. Bergrett J., Doussineau P. et al.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2013.
7. Nagarajanamurti V., Pohl R.//Rev. Mod. Phys. 1970. V. 42. P. 201.
8. Косевич А. М. Физическая механика реальных кристаллов.— Киев: Наукова думка, 1981.
9. Cohen M. H., Grest G. S.//Phys. Rev. Ser. B. 1979. V. 20. P. 1077; Sol. State Commun. 1981. V. 39. P. 143.
10. Zeller R. C., Pohl R. O.//Phys. Rev. Ser. B. 1971. V. 4. P. 2029.
11. Hunklinger S., Arnold W.//Physical Acoustics/Ed. W. Mason.— New York: Academic Press, 1976.— V. 12. P. 155.
12. Löhneysen H.//Phys. Rep. 1981. V. 79. P. 163.  
Glassy Metals. I/Eds H.-J. Güntherodt, H. Beck.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981.
13. Металлические стекла /Под ред. Г. Гюттеродта/Пер. с англ.— М.: Мир, 1983.
14. Смоляков Б. П., Хаймович Е. П.//УФН. 1982. Т. 136. С. 317.
15. Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C.-M.//Phil. Mag. 1972. V. 25. P. 1.
16. Phillips W. A.//J. Low Temp. Phys. 1972. V. 7. P. 351.
17. Каган Ю., Иосилевский Я. А.//ЖЭТФ. 1962. Т. 42. С. 259; 1963. Т. 44. С. 1375.
18. Black J. L., Halperin B. I.//Phys. Rev. Ser. B. 1977. V. 16. P. 2879.
19. Sethna J.//Ibidem. 1981. V. 24. P. 698; 1982. V. 25. P. 5050.
20. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике.— М.: Наука, 1986.
21. Левинсон И. Б./Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 37. С. 157.
22. Гуревич В. Л., Паршин Д. А.//ФТТ. 1982. Т. 84. С. 1372.
23. Малеев С. В.//ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 260.
24. Loropon M., Dynes R. et al.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 957.  
Zimmermann J., Veber G.//Ibidem. 1981. V. 46. P. 661.
25. Goubaud W., Tait K.//Ibidem. 1975. V. 40. P. 1187.
26. Klinger M. I., Belyaninov Yu. N.//Sol. State Comm. 1979. V. 31. P. 505.
27. Jäckle J.//Zs. Phys. 1972. Bd 257. S. 212.
28. Каган Ю., Максимов Л. А.//ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 1363.
29. Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 291.
30. Varma C. M., Dynes R., Banavar J.//J. Phys. Ser. C. 1982. V. 15. P. L1221.
31. Hunklinger S., Raychaudhuri A. K.//Progress in Low Temperature Physics/Eds D. Brewer.— Amsterdam: Elsevier, 1986. — V. 9. Ch. 3. P. 267.
32. Reichert U., Schmidt M., Hunklinger S.//Sol. State Comm. 1986. V. 57. P. 345.
33. Raychaudhuri A. K., Pohl R. O.//Phys. Rev. Ser. B. 1982. V. 35. P. 1310.
34. Rivier N., Duffy D.//J. de Phys. 1982. Т. 43. P. 293.

в (3.1). В недавней работе<sup>131</sup> развита общая теория релаксации ДУС в аморфном металле с учетом электронного поляронного эффекта при туннелировании и предложена интерпретация найденной в<sup>125</sup> аномальной картины поглощения звука при переходе металла в сверхпроводящее состояние.

35. Geszit T.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 30. P. 1811.
36. Abell G. C.//Ibidem. 1983. V. 28. P. 6634.
37. Yu C. C., Anderson P. W.//Ibidem. 1984. V. 29. P. 6165.
38. Klein M. W.//Ibidem. P. 5825.
39. Клингер М. И.//Проблемы современной физики (к 100-летию А. Ф. Иоффе)/Под ред. А. П. Александрова.—Л.: Наука, 1980.—С. 293.
40. Карпов В. Г., Клингер М. И., Игнатьев Ф. Н.//ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 760.
41. Ignatiev F. N., Karpov V. G., Klinger M. I.//J. Non-Cryst. Sol. 1983. V. 55. P. 307.
42. Ландau Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.—М.: Наука, 1976.
43. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения.—М.: Мир, 1980.
44. Franken J. I.//Acta Physicochim. USSR. 1935. V. 3. P. 633.
45. Fleurov V. M. et al.//Sol. State Commun. 1985. V. 55. P. 537.
46. Phillips J. C.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 24. P. 1744.
47. Cohen M. H., Grest G. S.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1271; Sol. State Comm. 1981. V. 39. P. 143.
48. Graebel J., Allen L.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 1566.
49. Клингер М. И.//Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 12.
50. Мигдал А. Б. Качественные методы в квантовой теории.—М.: Наука, 1975.
51. Гальперин Ю. М., Гуревич В. Л., Паршин Д. А.//Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 40. С. 283.
52. Klinger M. I.//Sol. State Commun. 1984. V. 51. P. 503.
53. Van-Hove L.//Phys. Rev. 1953. V. 89. P. 1189.  
Шапиро И. С., Ольшанецкий М. А.//6-я школа физики ИТЭФ.—М.: ИТЭФ. 1986.—Вып. 4.
54. Марадудин А., Монтроль Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки.—М.: Мир, 1965.
55. Tipping R. H., Ogilvie J. F.//Phys. Rev. Ser. A. 1983. V. 27. P. 95.
56. Карпов В. Г., Паршин Д. А.//Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 38. С. 536.
57. Кривоглаз М. А.//ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 2171.
58. Карпов В. Г., Паршин Д. А.//Ibidem. С. 2212.
59. Jones D., Phillips W.//Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 27. P. 3891.  
Smith R. et al.//Ibidem. 1978. V. 17. P. 4997.
60. Phillips J. C.//Ibidem. 1981. V. 24. P. 1744; 1985. V. 32. P. 5356.
61. Rothenfusser M. et al.//Ibidem. 1983. V. 27. P. 5196.
62. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и нейtronов реальными кристаллами.—М.: Наука, 1967.
63. Sussmann J. A.//J. Phys. and Chem. Sol. 1967. V. 28. P. 1643.
64. Клингер М. И.//Аморфные полупроводники 82. Труды международной конференции.—Бухарест: Центр. ин-т физики, 1982.—С. 41.
65. Klinger M. I.//Physics of Disordered Materials (the Mott Festschrift)/Eds D. Adler, H. Fritzsch. — New York: Plenum Press. 1985.—P. 617.
66. Кривоглаз М. А., Пинкевич А. Л.//ФТТ. 1969. Т. 11. С. 96.
67. Каган Ю., Прокофьев В. Л.//a) ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 2176;  
б) Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 434.
68. Buchenau U. et al.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 2316.
69. Stephens R. B.//Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 13. P. 852.
70. DeGida B., Ogbach R., Yu K.-W.//Ibidem. 1984. V. 29. P. 6645.
71. Гольданский В. И., Крупянский Ю. Ф., Флеров В. Н.//ДАН СССР. 1983. Т. 272. С. 978.
72. Friedrich J. et al.//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 2309.
73. Wong J., Angel C. Glass Structure.—New York: M. Dekker. 1976.
74. Мотт Н. Ф., Дэвис Э. А. Электронные процессы в некристаллических веществах/Пер. с англ. под ред. Б. Т. Коломийца.—М.: Мир, 1982.
75. Лифшиц И. М.//УФН. 1964. Т. 83. С. 617.  
Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников.—М.: Наука, 1979.
76. Klinger M. I. Problems of Electron (Polaron) Transport Theory in Semiconductors.—Oxford: Pergamon, 1979.
77. Anderson P. W.//Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 953.
78. Toyozawa Y., Nigamoto H.//Techn. Rep. ISSP. Ser. A. 1984. No. 1464.
79. Клингер М. И.//УФН. 1985. Т. 146. С. 105.
80. Hubbard J.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1963. V. 276. P. 238.
81. Schubin S. P., Vonsovskii S. V.//Ibidem. 1934. V. 145. P. 159; Sov. Phys. 1936. V. 10. P. 348.
82. Миллик А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках/ Пер. с англ. под ред. М. К. Шейнкмана.—М.: Мир, 1977.
83. Licciardello D. et al.//Phil. Mag. Ser. B. 1981. V. 43. P. 189.

84. Phillips W.//*Ibidem*. 1976. V. 34. P. 983.
85. Mott N. F.//*J. Phys. Ser. C*. 1980. V. 13. P. 5433.
86. Street R. A., Mott N. F.//*Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 35. P. 1293.  
Mott N. F., Davis E. A., Street K. A.//*Phil. Mag.* 1975. V. 32. P. 961.
87. Kastner M., Adler D., Fritzsch H.//*Phys. Rev. Lett.* 1976. V. 37. P. 1504.
88. Дэвис Э.//Аморфные полупроводники/Пер. с англ.— М.: Мир, 1982.— С. 55.
89. Vandebilt D., Joannopoulos J.//*Sol. State Comm.* 1980. V. 35. P. 535.
90. Fritzsch H., Kastner M.//*Phil. Mag. Ser. B*. 1978. V. 37. P. 199.
91. Adler D.//*J. Non-crystal Sol.* 1980. V. 35—36. P. 819.
92. Fritzsch H., Kastner M.//*Phil. Mag. Ser. B*. 1978. V. 37. P. 285.
93. Russo G., Ferrari L.//*Ibidem*. 1984. V. 49. P. 8311.
94. Street R. A.//*Phys. Rev. Ser. B*. 1978. V. 17. P. 3984.
95. Orenstein J., Kastner M. et al.//*Phil. Mag. Ser. B*. 1984. V. 46. P. 23.
96. Монгое D.//*Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54. P. 146.
97. Клингер М. И.//Письма ЖТФ. 1987. Т. 13. С. 489.
98. Попов Н. А.//Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 437.
99. Robertson J.//*Phil. Mag. Ser. B*. 1980. V. 41. P. 643, 661.
100. Pfister G., Morgan M.//*Ibidem*. P. 191, 209.
101. Mollot F. et al.//*Ibidem*. V. 42. P. 643.
102. Kosas Somogyi I. Structure and Photoluminescence of Systems: Preprint.— Budapest, Central Inst. of Phys., 1982.
103. Joannopoulos J.//*J. Non-crystal. Sol.* 1984. V. 45. P. 35.
104. Клингер М. И., Карпов В. Г.//Письма ЖТФ. 1980. Т. 6. С. 1973; ЖЭТФ. 1982. Т. 82. С. 1687.
105. Клингер М. И. Аморфные диэлектрики и полупроводники (стекла).— М.: МИФИ. 1985.
106. Klinge M. I., Yaskovets I. I.//*J. Phys. Ser. C*. 1984. V. 17. P. 949.
107. Klinge M. I.//*Sol. State Commun.* 1983. V. 45. P. 949.
108. а) Ландау Л. Д., Лифшиц И. М. Квантовая механика.— М.: Физматгиз, 1963.  
б) Нильмарсон Н. et al.//*Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 44. P. 810.
109. Клингер М. И.//ДАН СССР. 1984. Т. 279. С. 91.
110. Карпов В. Г.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 883.
111. Клингер М. И., Шпинар Л. И., Ясковец И. И.//ФТП. 1986. Т. 28. С. 470.
112. Колобов А. В., Константинов О. В.//*Phil. Mag. Ser. B*. 1983. V. 47. P. 1, 127.  
Гельмонт Б. Л., Переяль В. И., Яссиевич И. Н.//ФТП, 1983. Т. 25. С. 727.
113. Клингер М. И.//Чтения памяти А. Ф. Иоффе.— Л.: Наука, 1986.— С. 53.
114. Колобов А. В., Коломеитс В. Т., Константинов О. В., Еубин В. М.//*J. Non-Crystal. Sol.* 1981. V. 45. P. 235.
115. Tanaka K.//*Ibidem*. 1980. V. 35—36. P. 1023.
116. Fox B., Golding B., Haemmerle W.//*Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. P. 1356.
117. Weinstein B.//*Phil. Mag. Ser. B*. 1984. V. 50. P. 709.
118. Барановский С. Д., Карпов В. Г.//ФТП. 1984. Т. 18. С. 1324.
119. Клингер М. И.//ФТП. 1983. Т. 17. С. 815.
120. Клингер М. И.//ДАН Латв. ССР. 1987.
121. Клингер М. И., Кудрявцев В. Г., Рязанов М. К., Тараскин//Письма ЖТФ. 1985. Т. 11. С. 326; ДАН СССР. 1985. Т. 290. С. 91.
122. Mott N. F.//*Phil. Mag. Ser. B*. 1985. V. 51. P. 19.
123. Берман И. Б., Брандт Н. В. и др. //Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 40. С. 472.
124. Кривоглаз М. А.//Тр. ИФАН ЭССР. 1986. Т. 59. С. 31.
125. Esquinazi P., Ritter H. H., Neckel H., Weiss G., Hunklinger S.//*Sol. State Commun.* 1986. V. 57., P. 151.
126. Hardle H., Weiss G., Hunklinger S.//*Zs. Phys. Kl. B*. 1987. Bd. 67. S. 291.
127. Tietje H., Schikfus M., von Gmelin E.//*Ibidem*.
128. Tanaka Ke.//*J. Non-Crystal. Sol.* 1987. V. 90. P. 89.
129. Buchenau U.//*Sol. State Commun.* 1985. V. 56. P. 889.
130. Nelson D.//*Sci. American*. 1986. V. 255. No. 2.
131. Каган Ю., Прокофьев Н. В.//Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 91.
132. Klinge M. I.//*Noncryst. Sol.* 1987. V. 90. P. 29.