

**М. И. Клиnger.** Низкотемпературные свойства неметаллических стекол. В последние 20 лет было экспериментально открыто необычное поведение низкотемпературных тепловых, акустических и диэлектрических свойств неметаллических стекол, которое не характерно для кристаллов и других аморфных твердых тел и в этом смысле аномально. Так, теплоемкость  $C$  линейно растет с температурой  $T$ , а теплопроводность  $\chi \propto T^2$  при очень низких  $T \ll 1$  К, тогда как при умеренно низких  $T$  ( $5 \text{ К} \leq T \leq 50\text{--}60 \text{ К}$ )  $C/T^3$  имеет “горб”, а  $\chi \approx \text{const}$  (“плато”). Эти низкотемпературные свойства универсальны для всех (неметаллических) стекол и имеют собственную природу и в этом смысле составляют фундаментальный признак этого класса веществ. Для интерпретации таких явлений была предложена так называемая “стандартная туннельная модель” (СТМ), в основе которой лежат две гипотезы [1, 3, 4]:

1) существует малая доля  $c^{(2)}$  ( $\ll 1$ ) атомов, имеющих два близких (энергетически и пространственно) положения равновесия — двухъямный потенциал с асимметрией (разностью положений для ям)  $\Delta \ll \hbar\omega_0$  и амплитудой туннелирования  $J \approx \hbar\omega_0 \exp(-\lambda) \ll \hbar\omega_0$ , причем частота колебаний в яме  $\omega_0 \approx \omega_0$ ; 2) плотность распределения  $P(\Delta, \lambda)$  случайных значений  $\Delta$  и  $\lambda$  равномерна,  $P(\Delta, \lambda) \approx P_0 = \text{const}$ . При достаточно низких энергиях атомное движение между ямами определяется туннелированием. В результате этого возникают туннельные состояния (двухуровневые системы) — возбуждения с малой энергией  $E \ll \hbar\omega_0$ , которые считаются ответственными за свойства стекол при всех низких  $T \ll \hbar\omega_0 / k_B \approx \hbar\omega_0 / k_B$ . В частности, была предсказана возможная зависимость теплоемкости от времени опыта. В рамках этой модели и аналогии “двухуровневая система — спин 1/2” удалось интерпретировать многие свойства стекол, но в основном при очень низких  $T \leq 1$  К. Сравнение соотношений модели и опытных данных позволило оценить долю атомов, участвующих в воз-

никновении этих возбуждений с энергией  $E \leq 0,1$  мэВ,  $c^{(2)} \sim 10^{-5}$ , и характерную энергию  $\bar{h}$  их связи с низкочастотными акустическими фононами, которая оказалась аномально большой  $\bar{h} \sim 1$  эВ  $\gg \hbar\omega_D$ , [1]. В этом? была одна из проблем СТМ. Другие нерешенные серьезные проблемы; СТМ касались, прежде всего, природы и свойств возбуждений с энергиями в области  $5 \text{ К} \leq E/k_B \leq 50\text{—}100 \text{ К}$  ( $5 \text{ К} \leq T \leq 50\text{—}100 \text{ К}$ ) и вообще-природы универсальности нефононных низкоэнергетических возбуждений, определяющих свойства (неметаллических) стекол при  $T \leq 100 \text{ К} < \hbar\omega_D$  (см. [2]).

В этом докладе обсуждается “модель мягких конфигураций” (МКМ) — совокупность представлений, позволивших дать общее теоретическое описание универсальной нефононной низкоэнергетической-атомной динамики и соответствующих элементарных возбуждений, определяющих отмеченные выше низкотемпературные свойства стекол. При этом СТМ оказывается частным случаем этой модели, и проблемы СТМ можно естественным образом решить. Более того, МКМ позволяет дать также теоретическое описание локализованных электронных состояний и определяемых ими аномальных электронных свойств стеклообразных полупроводников в их корреляции с атомно-динамическими свойствами (см. [2]). Основная картина в этой модели такова. Пространственные флуктуации случайных локальных атомных конфигураций в аморфной системе порождают малую, но конечную долю  $c_a (\ll 1)$  атомов, движение которых происходит в необычных, сравнительно легко перестраиваемых, локальных конфигурациях, которые названы “мягкими”. В мягкой конфигурации упругая связь атомов с окружением слаба, и возрастает роль-ангармоничности межатомных связей. Именно поэтому типичные наиболее вероятные потенциалы атомов в мягких конфигурациях в существенной мере ангармоничны и могут быть описаны выражением вида [2]

$$V(x) \approx V(0) + A \left[ \eta \left( \frac{x}{a_0} \right)^2 + \xi \left( \frac{x}{a_0} \right)^3 + \left( \frac{x}{a_0} \right)^4 \right],$$

где  $A \equiv k^{(0)} a_0^2 / 2$ ,  $a_0 \approx 1 \text{ \AA}$ ,  $\eta \geq 0$ ,  $\xi \geq 0$ , ангармоничным по единственной (своей для каждой случайной конфигурации) моде (координате)  $x$  атомного движения. По всем другим модам ( $y$ ) движение таких атомов, как и вообще движение подавляющей части атомов в обычных (“немягких”) конфигурациях, сводится к стандартным малым гармоническим колебаниям в одноямыных потенциалах  $V(y) \approx Ay^2$ , с силовой константой  $k \approx k^{(0)} \sim 30 \text{ эВ/\AA}^2$  [3] при значениях  $\eta \approx 1$  и  $\xi^2 \ll 1$ . Для атомов же в мягких конфигурациях (1), динамика которых только и рассмотрена далее, не только асимметрия потенциала мала ( $\xi^2 \ll 1$ ), но и величина случайного параметра  $\eta$  мала,  $|\eta| \ll 1$ , так что силовая (квазиупругая) константа мала,  $0 \leq k \ll k^{(0)}$ , а восприимчивость к внешнему воздействию велика. Такие ангармонические потенциалы (1) известны как “критические”, в частности, из-за сходства с известным выражением для термодинамического потенциала в теории фазовых переходов Ландау. Случайные параметры  $\eta$  и  $\xi$  описывают флуктуации атомных конфигураций. В зависимости от соотношения между ними критические атомные потенциалы могут быть одноямыми (почти гармоническими) с наибольшей концентрацией  $c_a^{(1)} \approx c_a$ , двухъямыми (с почти гармоническими ямами, но в целом ангармоническими), с наименьшей концентрацией  $c_a^{(2)} \ll c_a^{(1)}$ , и “промежуточными”, сильно ангармоническими, с промежуточной концентрацией  $c_a^{(3)}$ ,  $c_a^{(2)} \ll c_a^{(3)} \ll c_a^{(1)} \approx c_a$ . Эти три типа критических потенциалов мягких конфигураций в основном ответственны за возникновение трех классов низкоэнергетических нефононных возбуждений, с энергией  $E \ll \hbar\omega_D$ , в неметаллических стеклах, определяющих их необычные низкотемпературные свойства.

С этой точки зрения, стекла выделены из всех аморфных твердых тел тем, что для атомов в мягких конфигурациях  $c_a$  достигает предельно большого значения, совместимого с упругими свойствами стекла,  $c_a \approx (c_a)_{\max}$ , и, следовательно, ангармоничность связей качественно существенна. Различные оценки дают один и тот же масштаб  $(c_a)_{\max} \approx 0,1$ , т. е. около 10% атомов в мягких конфигурациях, в стеклах.

В этой теории нефоновые низкоэнергетические возбуждения неметаллических стекол соответствуют низким возбужденным состояниям совокупности невзаимодействующих между собой (в нулевом приближении по  $c_a \ll 1$ ) квантовых ангармонических осцилляторов с критическим потенциалом (I), при всех возможных значениях  $\eta$  и  $\xi$  в критической области ( $|\eta| \ll 1$ ,  $\xi^2 \ll 1$ ). Большая часть этих возбуждений отвечает гармоническим движениям атомов, в основном, в почти гармонических одноямыных потенциалах (1) — их энергия  $E$  наиболее велика,  $\hbar\omega_b \gg E > E_b \approx 3 \div 6$  мэВ. Эти возбуждения — часть общей совокупности локальных (квазилокальных) гармонических колебаний стекла при энергиях  $E \gg E_b$ .

Наиболее интересны здесь, однако, ангармонические возбуждения с более низкими энергиями  $E < E_b$ . Существенно, что в этой теории возникает новый масштаб колебательной энергии  $\omega$ , характеризующий мягкие ангармонические колебания в мягких конфигурациях и имеющий смысл масштаба наименьшей энергии (квази) локальных колебаний:  $\omega/k_B \approx 10-20$  К  $\sim 0,1 \hbar\omega_b$  [2]. При очень низких  $E \leq E_a \approx 0,1$  мэВ, следовательно, возбуждения не могут быть колебательными и отвечают туннельным двухуровневым системам в “критических” двухъямных потенциалах, которые в известной мере похожи на постулированные в СТМ. Плотность состояний  $n(E)$  слабо растет с  $E$ , отклоняясь от равномерной в СТМ. Таким образом, СТМ оказывается частным случаем этой теории при очень низких  $T \lesssim 1$  К, при некоторой модификации. При умеренно низких энергиях,  $E_a < E \lesssim E_b \approx 3\omega$ , возбуждения связаны с мягкими ангармоническими колебаниями в основном в отмеченных выше “промежуточных” критических потенциалах. Их плотность состояний, однако, резко отличается от равномерной, имея немонотонный характер и сингулярность вида  $\ln |E - E_c|^{-1}$  при  $E_c \approx 2\omega$  [2].

Что касается характерной энергии связи  $\bar{b}$  с фононами, то она аномально велика, благодаря мягкости конфигурации, не только для туннельных двухуровневых систем с очень низкими  $E \lesssim E_a \approx 0,1\omega$ , но и для мягких ангармонических колебательных возбуждений с умеренно низкой энергией,  $\bar{b} \sim 1$  эВ  $\gg \hbar\omega_b$ , в согласии с опытом.

Именно рассматриваемые ангармонические возбуждения  $E_b \approx 3\omega$  полагаются здесь ответственными за свойства неметаллических стекол при низких  $T \lesssim 50-60$  К, которые фактически определяются плотностью состояний этих возбуждений и их связью с фононами (или фотонами) с частотами  $\omega \lesssim E_b/\hbar$ , по крайней мере в качественном согласии с опытными данными [2]. Так, предсказанный теорией характерный пик неупругого рассеяния нейтронов на мягких ангармонических колебаниях, при неупругости  $\Delta E \approx \omega$ , был обнаружен в независимом эксперименте (см. ссылки в обзоре [2]). Заметим, что рассматриваемые мягкие конфигурации способны также обусловить появление характерных для полупроводниковых стекол аномальных электронных локализованных состояний и свойств [2]. Среди других предсказаний теории — зависимости плотности состояний возбуждений  $n(E)$  и концентрации  $c_a$  атомов в мягких конфигурациях, а также параметра связи с фононами  $\bar{b}$  от температуры стеклования  $T_g$  ( $c_a \propto \exp[(\vartheta/T)^\beta]$  при  $\vartheta = \text{const} \approx 300-600$  К,  $\beta \approx 1$ :  $\bar{b} \propto T_g^\gamma$ ,  $\gamma \approx 1$ ) и от гидростатического давления  $p$  ( $c_a \propto \exp(-p/p^{**} - (p/\bar{p})^2)$ ,  $p^{**} \approx 10^4-10^5$  бар,  $\bar{p} \approx 10^4-10^5$  бар [2, 5]. При высоких давлениях,  $10^4$  бар  $\leq p \leq 10^5$  бар,  $c_a$  с ростом  $p$  уменьшается очень сильно, так что все описанные выше низкотемпературные свойства, как и аномальные

электронные свойства, подавляются. В итоге при  $p \approx p_c^* \sim 10^5$  бар ожидается довольно резкое “упругое превращение” мягкого стекла в “жесткий” аморфный материал, а при  $p \approx p_c \sim 10^5$  бар — почти диамагнитного полупроводникового стекла в парамагнитный аморфный материал [4]

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amorphous Solids / Ed. W. A. Phillips.—Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981.
2. Klinger M. I. // Phys. Rep. **1988**. V. 165. P. 275.
3. Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C.// Phil. Mag. **1972**. V. 25.
4. Phillips W. A.// J. Low Temper. Phys. **1972**. V. 165. P. 351.
5. Klinger M. I.// Sol. State Commun. **1989**. V. 70. P. 939.