

Рис. 2. Откольная прочность алюминиевого сплава АМг6М.

ской физики РАН, University of Milan, Dipartimento di Fisica (Milano, Italy) и LULI (Ecole Polytechnique, Palaiseau, France), показывают перспективность использования лазеров для генерации ударных волн с целью изучения теплофизических и механических свойств вещества в экстремальных условиях. Экспериментальные трудности, имеющиеся в настоящее время, могут быть преодолены в ближайшем будущем.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 94-02-03413, 97-02-16456) и ИНТАС – РФФИ (проект N 95-0631).

### Список литературы

1. Анисимов С И, Прохоров А М, Фортон В Е *УФН* **142** 395 (1984)
2. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966)
3. Вовченко В И, Красюк И К, Семенов А Ю, в кн. *Физические процессы в оболочечных конических мишенях* (Труды ИОФАН, Т. 36) (М.: Наука, 1992) с. 129
4. Batani D et al. *Control Fusion* **41** 93 (1999)
5. Vovchenko V I et al., in *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena* (Eds S Nakai, G H Miley) Vol. 1 (New York: AIP Press, 1995) p. 369

PACS numbers: 62.50. + p, 62.20.Dc, 64.70.Kb, 64.70.Pf

## Преобразования в аморфных твердых телах при высоких давлениях

А.Г. Ляпин, В.В. Бражкин, Е.Л. Громницкая, О.В. Стальгорова, О.Б. Циок

Фазовый полиморфизм при высоком давлении хорошо изучен для многих кристаллических твердых тел [1]. В кристаллах с ростом давления происходят фазовые переходы (как правило, 1-го рода), к более плотным атомным упаковкам в соответствии с принципом Ле-Шателье. В последнее время появились указания на то, что во многих расплавах также возможны фазовые переходы 1-го рода, хотя для большинства веществ такие превращения, по видимому, могут реализоваться только в области переохлажденной жидкости, значительно ниже температуры плавления [2, 3].

В целом ряде работ, чаще всего на примере воды, проводятся параллели между фазовыми переходами в переохлажденной жидкости и превращениями в соответствующих аморфных твердых фазах [4–6]. Однако подобные аналогии не совсем оправданы, поскольку аморфные вещества являются неэргодическими системами и вообще не имеют области термодинамической стабильности на фазовой диаграмме, а само понятие "фаза" может быть использовано в применении к аморфным модификациям с большой долей условности. Аморфные вещества существуют в метастабильном состоянии лишь при достаточно низких температурах, где заморожена диффузия. В то же время даже при низких температурах в аморфных фазах могут протекать релаксационные процессы [7].

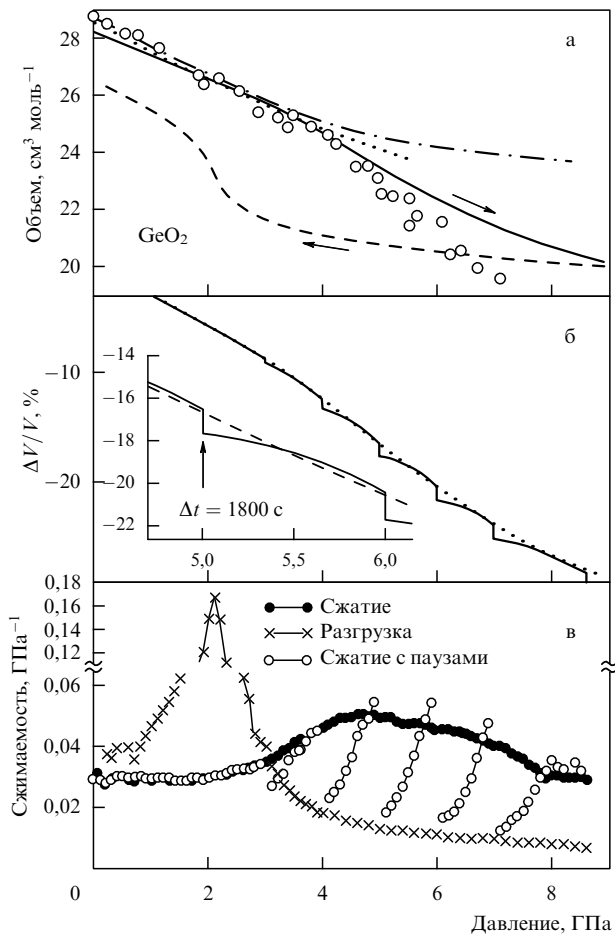
Тем не менее в аморфных и стеклообразных веществах существует вполне определенный ближний порядок [7]. Возникает естественный вопрос: возможны ли в аморфной фазе при сжатии скачкообразные изменения объема, структуры ближнего порядка и других свойств? Хорошо известно, что ряд тетраэдрических аморфных полупроводников и халькогенидных стекол кристаллизуется под давлением (см. [8] и цитированную там литературу).

Вместе с тем для оксидных стекол  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  и аморфного льда  $\text{H}_2\text{O}$  различными экспериментальными методами надежно установлено существование обратимых превращений между аморфными модификациями с изменением структуры ближнего порядка и плотности [9–17] (в дальнейшем называемых также структурными или координационными переходами). Кроме того, существуют экспериментальные свидетельства структурных превращений под давлением и в других аморфных веществах, например в аморфных модификациях углерода [18, 19].

Наиболее интригующим является выяснение механизма подобных превращений. В кристаллах фазовые переходы происходят посредством зарождения и диффузионного роста новой фазы (диффузионные превращения) или как когерентное смещение атомов решетки (мартенситные превращения). В случае превращений между аморфными фазами обе эти возможности не могут быть реализованы, в связи с чем вопрос не только о механизме, но и о самой возможности резких структурных превращений в аморфных материалах при сжатии до последнего времени оставался открытым.

Ниже представлены результаты прецизионных исследований плотности оксидных стекол  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  под давлением. Превращение между аморфными модификациями низкой и высокой плотности льда  $\text{H}_2\text{O}$  ( $l_{da} \leftrightarrow h_{da}$ ) исследовалось ультразвуковым методом. Особое внимание уделено изучению кинетики превращений и динамики аморфных сеток вблизи переходов. Рассмотрены концептуальные подходы к описанию превращений между аморфными фазами.

Плотность  $\alpha\text{-SiO}_2$  и  $\alpha\text{-GeO}_2$  измерялась тензометрическим методом в гидростатических условиях до 9 ГПа [20]. Одно из главных достоинств данной методики — это высокая точность измерения как абсолютных (около 0,3%), так и относительных (порядка  $10^{-3}\%$ ) изменений объема, причем последнее особенно важно при исследовании релаксационных процессов. Некоторые результаты измерений представлены на рис. 1, 2. С экспериментальной точки зрения наиболее удобным объектом



**Рис. 1.** (а) Квазистатическое уравнение состояния  $a\text{-GeO}_2$  в сравнении с данными из [15] (кружки) и с уравнениями состояния, полученными из ультразвуковых (штриховая линия) [19] и бриллиантовых (штрихпунктирная линия) [20] экспериментов; (б) сравнение изменения объема в эксперименте с непрерывным изменением объема (штриховая линия) и с фиксацией давления (сплошная линия); (в) изменение сжимаемости при различных экспериментальных условиях.

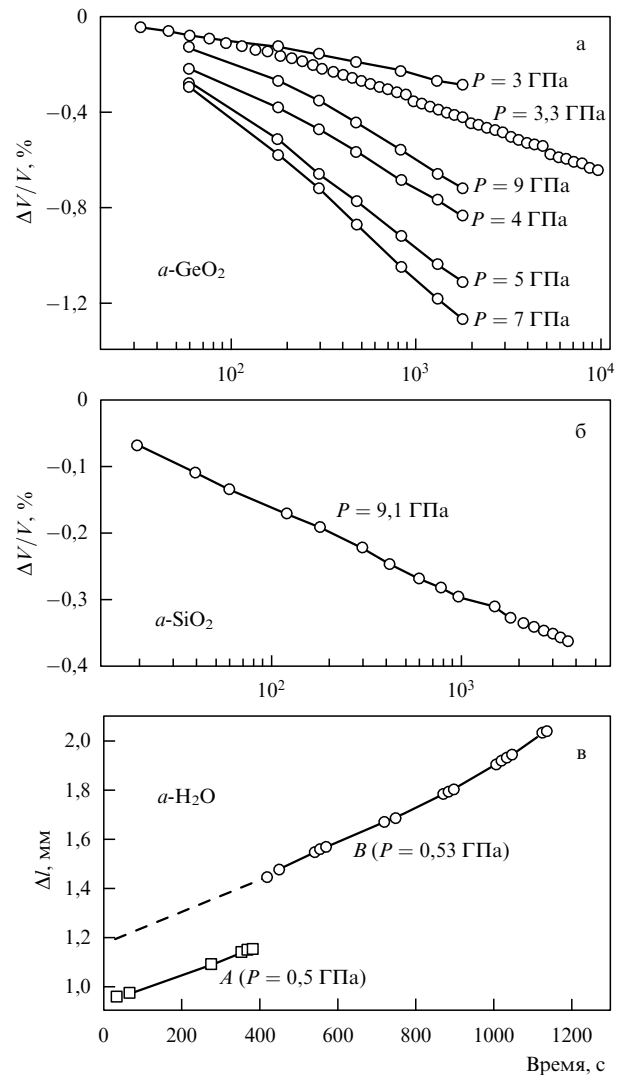
оказался  $a\text{-GeO}_2$ , где координационный переход наблюдался в интервале 4–13 ГПа [13–15]. Наряду с исследованием уравнения состояния при непрерывном изменении давления (рис. 1а, б) проводились циклы измерений, в которых давление фиксировалось на длительное время 30–160 мин (рис. 1, 2).

Можно выделить следующие наиболее важные черты превращения:

1) Аномалия, соответствующая координационному уплотнению аморфной сетки  $\text{GeO}_2$ , зарегистрирована в широком интервале давлений (рис. 1а).

2) При фиксированном давлении в области перехода наблюдается изменение объема, зависящее от времени по логарифмическому закону (рис. 2а), причем характерная амплитуда релаксации не имеет сильной зависимости от давления.

3) После длительной выдержки при фиксированном давлении в результате релаксации квазистатическая сжимаемость резко падает (рис. 1в) до значений, получаемых из ультразвуковых и бриллиантовых экспериментов при этих давлениях [21, 22]. Однако при дальнейшем росте давления сжимаемость снова увеличивается,



**Рис. 2.** Временная зависимость изменения объема  $a\text{-GeO}_2$  (а),  $a\text{-SiO}_2$  (б) и уменьшения линейного размера (пропорционального объему) образца аморфного льда  $\text{H}_2\text{O}$  (в) при фиксированных давлениях.

т.е. аморфная сетка "забывает" предшествующую релаксацию. В результате зависимость  $\Delta V(P)$  следует вдоль кривой, полученной при непрерывном увеличении давления (рис. 1б).

4) Для координационного превращения в  $a\text{-GeO}_2$  наблюдается "отрицательный" гистерезис, т.е. обратное превращение начинается при  $P \approx 4$  ГПа в области давлений прямого перехода, начало которого зафиксировано при  $P \approx 3$  ГПа (рис. 2а).

Интенсивное координационное уплотнение  $a\text{-SiO}_2$  происходит в интервале 10–25 ГПа [9–12], однако использование прецизионной тензометрической методики позволило установить, что поведение сжимаемости стекла  $\text{SiO}_2$  становится неупругим уже при  $P \approx 6\text{--}7$  ГПа [23, 24], а при  $P = 9,1$  ГПа наблюдается вполне заметная логарифмическая релаксация объема (рис. 2б). Таким образом, кинетика превращения в  $a\text{-SiO}_2$ , по-видимому, аналогична кинетике координационного перехода в  $a\text{-GeO}_2$ . Указанные выше особенности превращения в  $a\text{-GeO}_2$  и релаксации в  $a\text{-SiO}_2$  вначале координационного перехода кардинально отличаются от характеристик обычных фазовых переходов 1-го рода.

Обратимое превращение между аморфными фазами льда *lda* и *hda* также имеет необычные черты (рис. 3 и 4). Экспериментальные детали ультразвукового исследования льда описаны в [25]. Прямому и обратному превращениям  $lda \leftrightarrow hda$  предшествует смягчение модуля сдвига аморфных сеток льда. Аналогичное упругое смягчение наблюдается и при сжатии *a-SiO<sub>2</sub>* и *a-GeO<sub>2</sub>* [21]. Временная кинетика превращения  $lda \rightarrow hda$  оказывается необычной, отличной от логарифмической (рис. 2в). Это превращение имеет широкий (по сравнению с переходами между кристаллическими фазами) "хвост", на котором наблюдаются релаксационные изменения плотности (рис. 4).

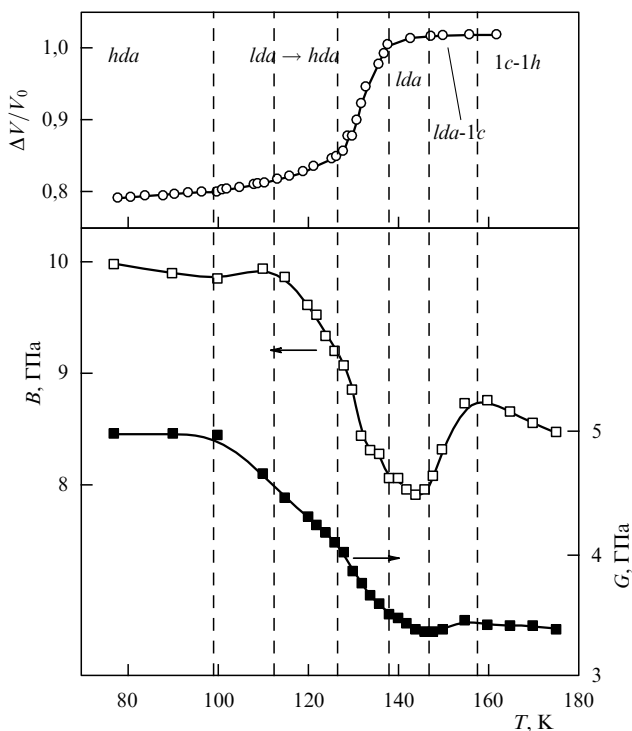


Рис. 3. Зависимость относительного объема  $V/V_0$ , объемного модуля  $B$  и модуля сдвига  $G$  при увеличении температуры  $T$ , индуцирующем переход  $hda \rightarrow lda$ .

Суммируя, можно заключить, что структурные превращения в аморфных фазах  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  и  $H_2O$  имеют необычную природу и кинетику, существенно отличающуюся от кинетики фазовых переходов 1-го рода. При этом может наблюдаться сложная картина изменения упругих характеристик как в области координационного перехода (рис. 1, 3), так и перед превращением (рис. 3, 4).

Заметим, что концепция различных аморфных фаз (полиморфизм аморфных фаз) фактически базируется на том, что в неупорядоченных структурах доминируют вполне определенные типы ближнего порядка, обусловленные химической природой и характером связей в твердом состоянии данного вещества. Другие типы, будучи энергетически невыгодными, присутствуют обычно как дефекты аморфной сетки и статистически немногочисленны. В области перехода между двумя аморфными структурами двухфазная (или двухдоменная) модель может предсказать некоторые свойства промежуточных состояний [15], но в целом она не

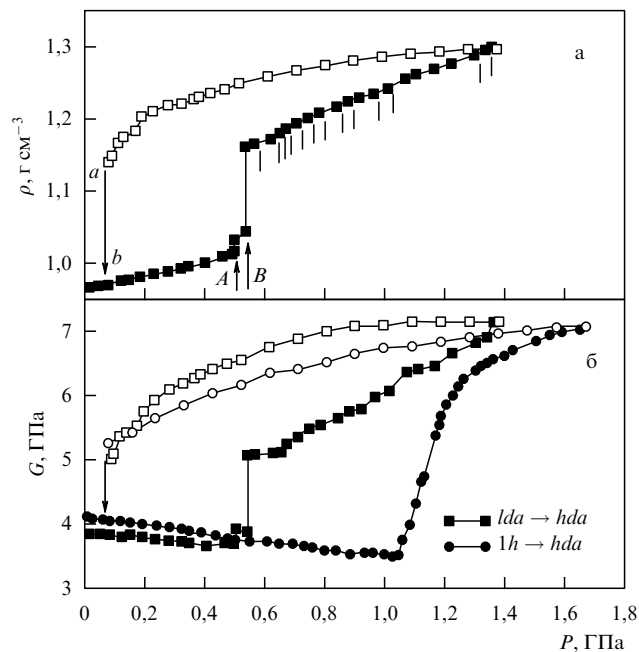


Рис. 4. (а) Изменение плотности  $\rho$  от давления  $P$  при  $T = 110$  К для прямого и обратного перехода  $lda \leftrightarrow hda$ . Участок  $a-b$  обратного перехода соответствует температурам 120–130 К. Точки, в которых давление фиксировалось на короткое время и наблюдались изменения объема, отмечены вертикальными линиями на кривой  $\rho(P)$ . В точках  $A$  и  $B$  давление фиксировалось на 9 и 20 мин соответственно для временных измерений, представленных на рис. 2в. (б) Сравнение зависимостей  $\rho(P)$  и  $G(P)$  для переходов  $lda \rightarrow hda$  и  $1h \rightarrow hda$ . Светлые значки соответствуют уменьшению давления.

подходит для описания превращения [23, 24]. Прежде всего не ясно, чем определяется зависимость концентрации аморфных фаз разного типа от давления.

Анализ поведения стекол и аморфных фаз под давлением, очевидно, требует развития новых подходов и концепций. Принципиальным отличием аморфного состояния вещества от кристаллического является наличие широкого разброса геометрических параметров в окружении индивидуальных атомов (длин связей и углов между ними), т.е. адекватный язык описания аморфных сеток должен оперировать распределениями геометрических (длин и углов) и топологических (3-, 4-, 5- и т.д. членных колец из связей и др.) характеристик. Эволюцию аморфной сетки под давлением можно описывать через изменение соответствующих распределений (см. расчеты для *a-SiO<sub>2</sub>* в [26]). Распределение геометрических параметров приводит также к разбросу локальных энергетических и динамических характеристик аморфной сетки (см. примеры в [27, 28]).

Структурные превращения в кристаллах при достаточно низких температурах (мартенситные переходы в кристаллическую фазу или твердофазная аморфизация) связаны, как правило, с появлением мягких мод в фоннном спектре, т.е. с приближением к линии неустойчивости (спинодали) решетки [29]. Смягчение модуля сдвига аморфных фаз перед превращением указывает на аналогичные динамические механизмы. Однако в аморфной фазе разброс локальных на атомном масштабе геометрических и динамических характеристик должен приводить к разбросу по давлению (или температуре) локальных спинодалей для перестройки ближнего

порядка, причем локализованный характер мягких фононных мод является также следствием неупорядоченной структуры.

Нетрудно видеть, что особенности переходов между аморфными фазами в  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  можно описать, принимая во внимание распределение локальных спинодалей и соответствующих давлений для локальных координационных перестроек. В частности, логарифмическая релаксация (рис. 2в) должна быть связана с равномерным спектром энергий активации локальных перестроек по аналогии со спиновыми стеклами [30]. Мы полагаем [24], что распределение локальных спинодалей аморфной фазы определяется в первую очередь тензором напряжений атомного масштаба [31]. Чрезвычайно важным остается вопрос о числе атомов, вовлеченных в мягкие моды. Компьютерные расчеты [32] показывают, что структурное уплотнение сетки  $\alpha\text{-SiO}_2$  происходит как набор дискретных перестроек, охватывающих около 10 атомов.

Отличия между переходами  $lda \rightarrow hda$ ,  $hda \rightarrow lda$  и превращениями в оксидных стеклах естественно связывать со спецификой ближнего порядка соответствующих фаз и характерными чертами распределения локальных динамических характеристик. Можно предполагать существование взаимосвязи между особенностями фононного спектра аморфных фаз и их поведением под давлением. Так,  $lda$ -фаза льда при сжатии ведет себя до координационного перехода аналогично кристаллической  $1h$ -модификации, т.е. как топологически жесткая тетраэдрическая сетка. Это соответствует практическому отсутствию низкоэнергетических возбуждений (двухуровневых состояний) в спектре  $lda$  льда [33], т.е., будучи геометрически жесткой при нормальных давлениях, тетраэдрическая сетка  $lda$  льда остается топологически устойчивой вплоть до начала превращения. Стекла  $\alpha\text{-SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-GeO}_2$  и  $hda$ -фаза льда, напротив, ведут себя как мягкие сетки под давлением, что согласуется с заметной плотностью низкоэнергетических двухуровневых состояний [33].

Для описания координационных переходов в аморфных сетках, и в первую очередь мягкого типа, весьма плодотворной является концепция перколяции мягких фононных мод. Рассмотрим, например, индуцируемый температурой переход  $hda \rightarrow lda$ , в котором последовательно происходит вначале смягчение модуля сдвига, затем объемного модуля и только потом начинается существенное изменение объема (рис. 3). Такое поведение должно наблюдаться, если перестройка структуры управляется смягчением углового взаимодействия между парами смежных связей.

Действительно, одиночная мягкая мода ("мягкий угол" из двух связей) дает непосредственный вклад в уменьшение модуля сдвига, тогда как для увеличения сжимаемости необходимо образование трехмерно организованных групп "мягких углов" вблизи определенных атомов, т.е. увеличение концентрации мягких мод. Для начала превращения, т.е. изменения объема, необходима еще большая концентрация мягких мод, когда формируются мягкие кластеры из нескольких атомов.

Таким образом, рассмотрение распределений атомных геометрических и динамических характеристик

является адекватным способом описания природы аморфных твердых тел и их поведения под давлением. Учет локального характера мягких фононных мод и спинодалей в неупорядоченных сетках позволяет объяснить специфические черты координационных превращений в аморфных фазах под давлением. В то же время общие закономерности, связывающие геометрию аморфной сетки и тип связи с характером превращения (включая кристаллизацию) в настоящее время практически еще не сформулированы.

В заключение авторы выражают благодарность С.М. Стишову и С.В. Поповой за плодотворные обсуждения. Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-02-16325) и Учебно-научного центра "Вещество в условиях высокого статического сжатия" (проект № 250).

### Список литературы

1. Тонков Е Ю *Фазовые превращения соединений при высоком давлении* Т. 1 (М.: Металлургия, 1988)
2. Brazhkin V, Popova S, Voloshin R *High Press. Res.* **15** 267 (1997)
3. Бражкин В В и др. *УФН* **169** 1035 (1999)
4. Poole P H et al. *Science* **275** 322 (1997)
5. Понятовский Е Г, Сеницын В В, Позднякова Т А *Письма в ЖЭТФ* **60** 352 (1994)
6. Tanaka H *Nature (London)* **380** 328 (1996); *J. Chem. Phys.* **105** 5099 (1996)
7. Фельц А *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М.: Мир, 1986) [Feltz A *Amorphe und Glasartige Anorganische Festkörper* (Berlin: Akademie-Verlag, 1983)]
8. Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. B* **54** 1808 (1996)
9. Grimsditch M *Phys. Rev. Lett.* **63** 398 (1989)
10. Hemley R J et al. *Phys. Rev. Lett.* **57** 747 (1986)
11. Meade C, Hemley R J, Mao H K *Phys. Rev. Lett.* **69** 1387 (1992)
12. Zha C S et al. *Phys. Rev. B* **50** 13105 (1994)
13. Itie J P et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 398 (1989)
14. Durben D J, Wolf G H *Phys. Rev. B* **43** 2355 (1991)
15. Smith K H et al. *J. Chem. Phys.* **102** 6851 (1995)
16. Mishima O, Calvert L D, Whalley E *Nature (London)* **314** 76 (1985)
17. Mishima O *J. Chem. Phys.* **100** 5910 (1994)
18. Aleksandrov I V et al., in *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences* (Eds Y Syono, H Manghnani) (Washington, D.C.: American Geophysical Union, 1992) p. 409
19. Lyapin A G et al. *Phys. Status Solidi B* **211** 401 (1999)
20. Tsiok O B et al. *High Press. Res.* **10** 523 (1992)
21. Suito K et al., in *High Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences* (Eds Y Syono, M H Manghnani) (Washington, D.C.: American Geophysical Union, 1992) p. 219
22. Wolf G H et al., in *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences* (Eds Y Syono, H Manghnani) (Washington, D.C.: American Geophysical Union, 1992) p. 503
23. Tsiok O B et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 999 (1998)
24. Brazhkin V V, Lyapin A G, Tsiok O B *Rev. High Press. Sci. Technol.* **7** 347 (1998)
25. Громницкая Е Л, Стальгорова О В, Бражкин В В *ЖЭТФ* **112** 200 (1997)
26. Demiralp E, Bapin T, Goddard W A *Phys. Rev. Lett.* **82** 1708 (1999)
27. Kelires P C *Phys. Rev. B* **47** 1829 (1993)
28. Kelires P C *Phys. Rev. Lett.* **73** 2460 (1994)
29. Brazhkin V V, Lyapin A G *High Press. Res.* **15** 9 (1996)
30. Гинзбург С Л *Необратимые явления в спиновых стеклах* (М.: Наука, 1989)
31. Vitek V, Egami T *Phys. Status Solidi B* **144** 145 (1987)
32. Lacks D J *Phys. Rev. Lett.* **80** 5385 (1998)
33. Agladze N I, Sievers A J *Phys. Rev. Lett.* **80** 4209 (1998)