

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЯЗЕЙ В ОКИСНЫХ СИСТЕМАХ SiO_2 И GeO_2 ПРИ ПЕРЕХОДЕ СТЕКЛО–ЖИДКОСТЬ

*М. И. Ожован**

*University of Sheffield, Engineering Materials Department
Sheffield, S1 3JD, United Kingdom*

Поступила в редакцию 24 марта 2006 г.

С использованием модели разорванных связей Анжела (конфигуранов) рассмотрена кластеризация конфигуранов в топологически разупорядоченной решетке (сетке) аморфных SiO_2 и GeO_2 при переходе стекло–жидкость. Показано, что переход стекло–жидкость сопровождается образованием макроскопического (перколяционного) кластера из конфигуранов, пронизывающего весь объем материала и обладающего фрактальной геометрией. Перколяционный фазовый переход стекло–жидкость (переохлажденная жидкость) в аморфном веществе сопровождается изменением хаусдорфовой размерности структуры сетки связей для конфигуранов от трехмерной евклидовой в стеклообразном состоянии до фрактальной размерности 2.55 ± 0.05 в жидкоподобном состоянии. Вопреки кинетическому характеру перехода жидкость–стекло, температура стеклования является термодинамическим параметром аморфного вещества, зависящим параметрически от скорости охлаждения.

PACS: 61.43.-j, 66.20.+d

1. ВВЕДЕНИЕ

Неупорядоченные фазы конденсированных сред встречаются несравненно чаще и в практическом отношении не менее важны, чем кристаллы [1]. Стекло — это аморфное вещество, обладающее механическими свойствами изотропного твердого тела. Оно имеет огромное распространение в природе и нашло самое широкое применение в разных областях человеческой деятельности [2]. Однако природа стеклообразного состояния и процессы стеклования на атомно-молекулярном уровне все еще далеки от понимания [3]. В нормальных условиях твердые вещества имеют кристаллическую структуру и в противоположность пониманию кристаллического состояния физика и химия аморфного состояния весьма далеки от завершенности [4]. Более того, в настоящее время нет даже консенсуса по наиболее фундаментальному вопросу о физической природе перехода жидкость–стекло [5]. Часто переход жидкость–стекло вовсе не рассматривается как термодинамический фазовый переход [6]. Условлено, что переохлажденная жидкость считается стеклом, если

ее вязкость равна и выше 10^{12} Па·с (10^{13} П) или когда время релаксации равно и больше 10^2 с [6, 7], что и определяет температуру стеклования T_g : выше T_g вещество считается жидким, а ниже T_g — стеклом. Однако на самом деле температура стеклования может быть определена весьма точно по характерному изгибу температурных зависимостей удельного объема или энтальпии при T_g [8]. Производные параметры, такие как коэффициент термического расширения или теплоемкость, испытывают характерный скачок именно при T_g . Стеклование, таким образом, проявляет себя как типичный фазовый переход второго рода. Однако его описание в терминах теории Ландау является непростой задачей: нет, например, ясности о параметре порядка, описывающем этот переход [9]. Подобно жидкости стекло имеет топологически разупорядоченную структуру, но в то же время и эластичные свойства изотропного твердого тела.

Внимание большинства исследователей в последние десятилетия сфокусировано не на структуре, а на релаксационных аспектах перехода жидкость–стекло. При этом акцент делается на незргодичность стекла, считается, что стекло — это материал, характеризуемый большими числами

*E-mail: M.Ojovan@sheffield.ac.uk

Деборы [10] (для которых время релаксации много больше времени наблюдения). При температурах $T > T_g$ системы обычно считаются эргодичными, при $T < T_g$ системы неэргодичны, за исключением случая очень длительных времен отжига, и при $T < T_g$ системы полностью заморожены по отношению к первичной релаксации [11, 12]. Такой подход, несмотря на его плодотворность, сталкивается с проблемой зависимости стеклования от размеров системы. Сложность стеклования при этом заключается в том, что существенное замедление первичной или α -релаксации при охлаждении не сопровождается заметными изменениями в атомной структуре материала [13, 14]. Танака [14], например, считает, что при температуре стеклования время жизни метастабильных твердоподобных островков превышает время наблюдения, а островки перколируют, в духе идей кроссовера Ханта [15]. Для описания стеклования при этом вводится функция кроссовера, зависящая от двух эмпирически подбираемых параметров — температуры кроссовера (стеклования) и константы, контролирующей резкость перехода жидкость–стекло (стеклования). Также считается, что есть два уровня динамической структурной гетерогенности: локально предпочтительные структуры и их кластеры и метастабильные твердоподобные островки, причем структурная α -релаксация связана с динамикой появления и аннигиляции метастабильных островков [16]. Молекулярно-динамические эксперименты подтверждают эти предположения: ниже температуры стеклования в разупорядоченных материалах образуются перколяционные кластеры из координационных многогранников Вороного высокоплотных атомных конфигураций [17, 18]. Как аналитический подход, так и молекулярно-динамические эксперименты показывают, что при стекловании геометрия аморфного материала изменяется из-за образования макроскопических перколяционных кластеров [17–19], причем в жидком состоянии в веществе образуются перколяционные кластеры из координационных многогранников Вороного низкоплотных атомных конфигураций, в то время как в твердом (стеклообразном) состоянии таких кластеров нет [17]. Вообще говоря, жидкость, может быть охарактеризована как динамически однородная среда, поскольку в ней всегда имеется тенденция к образованию микроскопических метастабильных упорядоченных структур, причем с понижением температуры размер и время жизни этих структур растут. На больших временных и пространственных масштабах жидкость однородна

и разупорядочена, но локально, на размерах метастабильных кластеров и на протяжении времени жизни метастабильных образований, жидкость может обладать ближним порядком [5]. Типичными примерами этого упорядочения являются тетраэдральные структуры в кремнеземе или двуокиси кремния или икосаэдральные структуры в металлических стеклах [18, 20]. Локальное упорядочение в переохлажденных жидкостях подтверждается кластерами Фишера, которые связаны с длинноволновыми флуктуациями плотности и выявляются в стеклообразующих жидкостях и полимерах [21]. Обладая корреляционными длинами до 300 нм, флуктуации плотности оказались фрактальны с размерностью $D < 3$ [22]. Бакаи [22] показал, что они являются результатом агрегации доменов жидкости с тем же ближним порядком, причем время жизни каждого образования близко к времени α -релаксации, τ_α . Тенденция к упорядочению наблюдается в жидкостях и выше температуры плавления (ликвидуса). Анализ атомной структуры расплавов простых металлов показывает, что плотная часть жидкости в молекулярно-динамических моделях представляет собой разветвленные цепи почти правильных тетраэдров, соединенных попарно гранями, причем образующиеся кластеры фрактальны с размерностью $D = 2.6$ [23]. Эти наблюдения противоречат общепринятым представлениям о том, что выше температуры ликвидуса структура жидкости совершенно разупорядочена и отсутствуют как дальний, так и средний порядок. Экспериментальные наблюдения, однако, подтверждают наличие локального упорядочения в жидкостях. Например, в расплавах силикатных систем найдены упорядоченные структуры выше ликвидуса, обладающие эффектом памяти термической эволюции расплава [24]. Путем прямого наблюдения пространственного распределения микрочастиц существование динамических гетерогенностей в жидкостях было подтверждено в коллоидных растворах [25] и в эмульсиях [26]. Так, распределение взвешенных эмульсионных частиц оказалось однородным только в макроскопических масштабах, они образуют метастабильные фрактальные кластеры, так называемые динамические однородные фракталы. Таким образом, структуры разупорядоченных материалов в жидком и твердом состояниях существенно различаются. Хотя и в стеклообразном, и в расплавленном состояниях распределение атомов (молекул) топологически разупорядоченно, в низкотемпературной (неэргодичной) области структура аморфного материала

подобна структуре твердого тела и геометрическая структура межатомных (межмолекулярных) связей трехмерна. Выше температуры стеклования, т. е. в эргодичной области, она характеризуется наличием фрактальных динамических структур вплоть до температуры ликвидуса и даже выше ее. В настоящей работе мы проследим за топологическими характеристиками разупорядоченных окислов кремния и германия и постараемся показать, что стеклование однозначно связано с изменениями в геометрии распределения межатомных связей, тем самым термодинамически определяя температуру стеклования. Более того, мы увидим, что стеклование, трактуемое как перколяционный фазовый переход в системе дефектов сети материала [19], обладает характеристиками фазового перехода второго рода и демонстрирует скачок теплоемкости и коэффициента расширения точно при температуре стеклования. Именно данное поведение характеристик разупорядоченной системы, как и в случае экспериментов со стеклообразующими системами [8], позволяет однозначно рассчитать температуру стеклования.

Статья построена следующим образом. Сначала рассмотрим модель разорванных связей Анжела и процесс кластеризации дефектов топологически разупорядоченной решетки (сетки) при переходе стекло–жидкость. Мы найдем теоретическое значение температуры стеклования по положению скачков производных характеристик (теплоемкости или коэффициента расширения) как функции термодинамических параметров разупорядоченной сети связей. Для численного расчета нам понадобятся термодинамические параметры сети, которые мы найдем из экспериментальных данных температурного поведения вязкости аморфных веществ. Для этого воспользуемся моделью вязкости Доремуса и вычислим термодинамические параметры дефектов в аморфных кремнеземе и диоксиде германия. Мы покажем, что переход стекло–жидкость сопровождается образованием макроскопического (перколяционного) кластера из дефектов сетки, пронизывающего весь объем материала и обладающего фрактальной геометрией размерности 2.55 ± 0.05 . Мы увидим, что условие перколяции в модели Анжела позволяет определить температуру стеклования, исходя только из термодинамических параметров аморфного вещества. Известный из эксперимента кинетический характер стеклования в нашем описании сохранен, и мы дадим простое объяснение кинетически контролируемого смещения температуры стеклообразования от скорости охлаждения. Более того, мы уви-

дим, что данный подход в духе последних работ Та-наки естественным образом позволяет избежать парадокса Каузмана.

2. МОДЕЛЬ СВЯЗЕЙ

Теоретическое рассмотрение (модель дефектов сети связей) будем основывать на объединении модели разорванных связей Анжела [27, 28] и на модели вязкости Доремуса [29, 30], что позволит провести анализ как структурных изменений при стекловании, так и релаксационных свойств аморфного вещества. При анализе структурных изменений мы, однако, не будем учитывать перераспределение атомов (молекул), которое при стекловании непрерывно, но почти незаметно. Вместо этого мы проследим за пространственным распределением дефектов сети в виде разорванных ковалентных связей в разупорядоченной сети связей. Кроме того, мы не будем интересоваться стеклованием, а наоборот, рассмотрим расстеклование, т. е. проследим за изменениями в пространственной структуре дефектов в разупорядоченной сети связей при постепенном повышении температуры от нуля до температур, превышающих T_g . Следуя работам [27, 28], заменим систему сильновзаимодействующих ионов новой системой мало-взаимодействующих связей. Такая замена возможна еще и потому, что подобно размерам атомов размеры связей как в кристаллических, так и в аморфных веществах вполне определены и известны из радиальных функций распределения, полученных при рассеянии рентгеновского или нейтронного излучения. Например, размер связей, т. е. среднее расстояние между катионом и кислородным анионом в координационных тетраэдрах SiO_4 и GeO_4 составляет соответственно $d = 1.62 \text{ \AA}$ и $d = 1.77 \text{ \AA}$ [31]. Тем самым мы можем приписывать каждой связи определенный объем $V_0 = \pi d^3/6$. Система связей образует топологически разупорядоченную решетку, повторяющую решетку аморфного материала. В отличие от модели Анжела [27, 28], будем предполагать для связей только два разрешенных состояния: основное (связанное) и разорванное (рис. 1). Это позволит нам воспользоваться статистикой двухуровневых систем и упростит дальнейший формализм.

Мы заменяем систему из N сильновзаимодействующих катионов (Si^{4+} для кремнезема) на систему из $N' = NZ$ маловзаимодействующих связей (конфигураонов), где Z — координационное число ($Z = 4$ для SiO_2 и GeO_2). Отметим, что для аморфных материалов, в которых катионы не связаны мо-

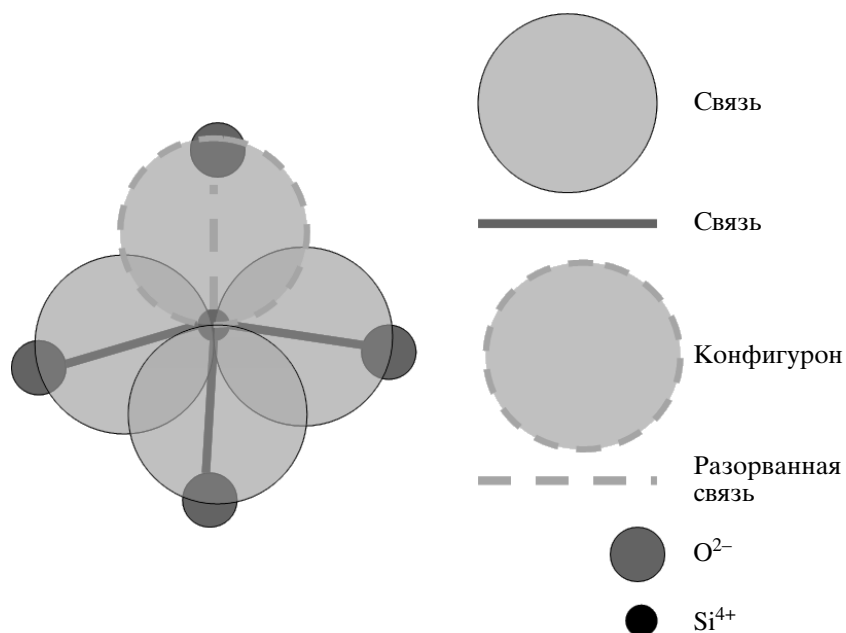


Рис. 1. Схема замены конфигурационного тетраэдра в кремнеземе на тетраэдр связей. Показан конфигурон — разрыв одной связи

стиковыми атомами (кислорода в SiO_2 и GeO_2 или хлора в ZnCl_2), например, для аморфного Fe или Ge число $N' = NZ/2$.

При нулевой температуре разупорядоченная система связей находится в основном состоянии, приписываемом идеальному изотропному твердому телу или стеклу. При $T = 0$ все связи не разорваны, т. е. число разорванных связей $N_d(0) = 0$. Стекло метастабильно по отношению к кристаллическому состоянию, а его переход в стабильное состояние кинетически подавлен. При конечной температуре некоторые связи в разупорядоченной сети разорваны. Каждая разорванная связь вместе с ассоциируемым изменением распределений центров вибраций ближайшего окружения трактуется как элементарное конфигурационное возбуждение системы связей, называемое конфигуроном [28] или дефектом сети [29, 30]. Относительное число (доля) разорванных связей, или степень разорванности как функция температуры, определяется согласно статистической термодинамике выражением [19, 27, 28, 30]

$$f(T) = \frac{\exp(-G_d/RT)}{1 + \exp(-G_d/RT)}. \quad (1)$$

Здесь $G_d = H_d - TS_d$ — свободная энергия Гиббса конфигурона (дефекта сети связей), H_d — энтальпия и S_d — энтропия образования одного моля дефектов, R — универсальная газовая постоянная. Число

разорванных связей при конечных температурах, таким образом, $N_d(T) = f(T)N'$, тем самым параметр $f(T)$ характеризует степень разорванности разупорядоченной сети связей.

Далее более детально рассмотрим поведение разрывов разупорядоченной сети связей в аморфном материале по мере увеличения температуры и роста степени разорванности сети.

3. ПЕРЕХОД СТЕКЛО–ЖИДКОСТЬ

Будем использовать подход Танаки [5, 14, 16], предполагающий, что жидкость имеет гетерофазную структуру и состоит из метастабильных твердоподобных и жидкоподобных образований. Фракция молекул, относящихся к твердоподобным образованиям $f_s(T) = 1 - f(T)$, может быть выбрана при этом в качестве параметра порядка [22, 27, 32, 33]. При $T = 0$ параметр порядка $f_s(0) = 1$, т. е. мы имеем идеальное твердое тело, кристалл или стекло в зависимости от того, как быстро охлажден расплав. Поскольку мы условились рассмотреть не стеклование или кристаллизацию, а переход стекло–жидкость, далее проследим за эволюцией степени разорванности сети $f(T)$. Отметим здесь, что в работе [34] именно концентрация дефектов была использована в качестве параметра порядка связанности. Степень

разорванности сети при нулевой температуре равна нулю. Будем считать идеальной такую жидкость, в которой твердоподобные образования отсутствуют: $f_s(T) = 0$. Тогда для идеальной жидкости все связи разорваны: $f(T) = 1$. Из формулы (1) видно, что это возможно только в пределе $T \rightarrow \infty$. Таким образом, при конечных температурах жидкость представляет собой гетерофазную структуру и в ней имеются метастабильные твердоподобные образования.

Образование конфигуронов, т. е. разрыв связей, приводит к некоторому перераспределению ближайшего окружения и увеличению расстояния между атомами, а поэтому к эффективному увеличению исходного объема V_0 , приходящегося на одну связь. Обозначим через ΔV_0 изменение объема в расчете на одну связь, происходящее из-за разрыва связи $\Delta V_0 = V - V_0$. Обозначим молярный объем стекла при нулевой температуре $V_g(0)$. Без учета разорванных связей, т. е. только с учетом ангармонизма колебаний [4, 6], при конечной температуре молярный объем материала равен $V_g(T)$, а с учетом вклада от разрыва связей —

$$V_m(T) = V_g(T) + V_{conf}(T), \quad (2)$$

где конфигурационный вклад, связанный с образованием дефектов сети — конфигуронов,

$$V_{conf}(T) = f(T)N'\Delta V_0. \quad (3)$$

Расчет конфигурационного молярного объема по формуле (3) возможен для почти идеальной сети в том случае, когда разорванных связей пренебрежимо мало, $f(T) \ll 1$, т. е. вблизи нулевой температуры. С ростом температуры некоторые дефекты неизбежно окажутся в соседстве с другими, произойдет кластеризация дефектов, причем, чем больше дефектов, тем больше будут размеры таких кластеров из конфигуронов. Два соседствующих дефекта означают две разорванные связи, расположенные рядом, следовательно, значительно большую степень свободы несвязанных катионов. Пока кластеров пренебрежимо мало, ими можно пренебречь, однако с ростом температуры кластеров становится все больше и при достижении порогового значения, определяемого теорией перколяции как $f(T) = f_c$ [19, 35, 36], в системе образуется макроскопический перколяционный кластер из разорванных связей, который пронизывает весь объем материала. Цепочка из разорванных связей сильно изменяет поведение системы, поскольку появляется путь движения атомов с меньшим сопротивлением. Это означает, что перераспределение атомов вблизи кластера дефектов и соот-

ветствующее эффективное увеличение объема, приходящееся на одну связь в кластере V' , существенно больше, чем у изолированного (одиночного) дефекта. Следовательно, изменение объема, приходящегося на одну связь для кластеризованных дефектов,

$$\Delta V_c = V' - V_0 > \Delta V_0.$$

Число разорванных связей (конфигуронов) $N_p(T)$, принадлежащих перколяционному кластеру при $f(T) \geq f_c$, вычисляется по теории перколяции:

$$N_p(T) = P_0 N' [f(T) - f_c]^\beta.$$

Здесь для трехмерного пространства критический индекс $\beta = 0.41$ [34–36], а P_0 — некоторый числовой коэффициент порядка единицы. Таким образом, для температур, соответствующих $f(T) \geq f_c$, выражение (3) модифицируется для учета перколяционного кластера из разорванных связей:

$$V_{conf}(T) = f(T)N'\Delta V_0 + P_0\Delta V N' [f(T) - f_c]^\beta, \quad (4)$$

где $\Delta V = \Delta V_c - \Delta V_0$. Например, в ZnCl_2 это увеличение составляет $\Delta V = 6.9$ мл/моль, т. е. приблизительно 13 % [27]. Несмотря на образование перколяционного кластера при $f(T) = f_c$, зависимость молярного объема от температуры, включая конфигурационный вклад (4), не испытывает скачкообразных изменений и остается непрерывной функцией температуры при всех значениях T . Однако, начиная с температуры, при которой образуется перколяционный кластер из разорванных связей, рост молярного объема с увеличением температуры становится более быстрым, а при дальнейшем ее увеличении замедляется. Таким образом, при образовании перколяционного кластера из конфигуронов следует ожидать заметных изменений в производных величинах, таких как теплоемкость или коэффициент термического расширения. Однако при образовании перколяционного кластера из конфигуронов наиболее существенно изменение геометрии распределения разорванных связей. При низких температурах распределение конфигуронов в почти идеальной трехмерной сети связей равномерное и описывается трехмерной (эвклидовой) геометрией. Трехмерная геометрия распределения конфигуронов остается справедливой вплоть до образования перколяционного кластера, который вовлекает в свою структуру макроскопическое количество конфигуронов. Его геометрия, как известно [35, 36, 38], фрактальна. Фрактальная размерность перколяционного кластера задается универсальным законом: $d_f = d - \beta/\nu$, где d — размерность пространства ($d = 3$), $\beta = 0.41$ и

$\nu = 0.88$ — критические экспоненты, так что в трехмерном пространстве $d_f = 2.55 \pm 0.05$ [35, 36]. Таким образом, если до достижения критической степени разорванности сети $f(T) < f_c$, геометрия распределения дефектов сети евклидова — $d = 3$, при образовании перколяционного кластера (когда $f(T) \geq f_c$) она изменяется на фрактальную d_f . Фрактальная структура разрывов сети отражается на свойствах аморфного материала. До образования перколяционного кластера аморфный материал представляется трехмерной топологически разупорядоченной сетью связей, и материал ведет себя как изотропное твердое тело, т. е. стекло. Пока разрывы в сети связей остаются точно распределенными, они не меняют геометрию сети и это не ведет к качественным изменениям в поведении материала. Аморфный материал до образования макроскопических кластеров из разрывов сети ведет себя как изотропное твердое тело, т. е. оно остается стеклообразным. При образовании перколяционного кластера из разрывов сети ситуация качественно меняется. Изменение евклидовой геометрии на фрактальную при образовании перколяционного кластера из конфигуранов означает, что в сети связей имеются макроскопические облегченные пути перемещения атомов, и материал начинает вести себя как жидкость. Линейное распространение микротрещин, например, становится невозможным, поскольку, достигнув цепей перколяционного кластера, атомные смещения запутываются в разветвленной структуре фрактала из разорванных связей. Система атомов при образовании перколяционного кластера из конфигуранов остается однородной и разупорядоченной, а материал — аморфным. Однако система дефектов сети — конфигуранов — при этом становится как бы более организованный и вместо однородного точечного распределения в объеме образует макроскопический кластер, пронизывающий весь объем аморфного материала и поэтому качественно изменяющий его поведение от твердотельного до жидкоподобного. Таким образом, мы видим, что хотя атомная структура аморфного материала меняется очень мало по мере роста степени разорванности сети связей, при образовании перколяционного кластера в структуре разрывов связей (дефектов сети или конфигуранов) происходят качественные перемены. Изменение евклидовой геометрии сети связей на фрактальную сопровождается изменением твердотельного поведения аморфного материала на жидкоподобное, т. е. изменением фазового состояния от стекла к жидкости.

Рассмотрим теперь средний размер образующихся с ростом температуры (и соответственно концен-

трации дефектов) кластеров из конфигуранов. Размер кластеров определяется корреляционной длиной, которая согласно теории перколяции задается функцией

$$\xi(T) = \frac{\xi_0}{|f(T) - f_c|^\nu}, \quad (5)$$

где для трехмерного пространства критический индекс $\nu = 0.88$ [35, 36], а ξ_0 — некоторая элементарная длина порядка длины связи. Уравнение (5) остается верным как выше, так и ниже порога протекания, но смысл длины корреляции при переходе через порог перколяции меняется: ниже f_c длина корреляции показывает средний размер кластеров, а выше f_c — размер остающихся пор в перколяционном кластере. При размерах, больших $\xi(T)$, материал однороден, а при размерах, порядка и меньших корреляционной длины, он гетерогенен [35, 36]. Обратим внимание, что дефекты сети связей, конфигураны, не являются статическими образованиями, а обладают конечной подвижностью, перемещаясь по сети [19, 30]. Вследствие этого перколяционный кластер из конфигуранов динамичен и изменяет свою конфигурацию со временем. При приближении к порогу протекания, $f(T) \rightarrow f_c$, корреляционная длина расходится: $\xi(T) \rightarrow \infty$, отражая тот факт, что перколяционный кластер из взаимосоприкасающихся разрывов связей сети пронизывает весь объем аморфного материала. Температуру перехода стекло–жидкость можем таким образом определять из условия

$$f(T_g) = f_c, \quad (6)$$

где величину f_c в идеализированном случае отсутствия в сети макроскопических включений можно взять равной критическому значению плотности заполнения для трехмерного пространства, задаваемому инвариантом Шера–Заллена $\vartheta_c = 0.15 \pm 0.01$ [35, 37]. Из уравнений (6) и (1) следует, что температура перехода стекло–жидкость равна

$$T_g = \frac{H_d}{S_d + R \ln [(1 - f_c)/f_c]}. \quad (7)$$

Полученное выражение для T_g дает на самом деле верхнюю границу температуры стеклования, поскольку в образцах конечных размеров L переход стекло–жидкость будет наблюдаться не при расходимости $\xi(T) \rightarrow \infty$, а при более мягком условии $\xi(T) = L$, т. е. при несколько меньшей температуре, чем T_g (7). Отметим, что данный вывод полностью соответствует результатам Ханта о размерной зависимости температуры стеклования [39, 40].

Рисунок 2 иллюстрирует изменения плотности и размерности сети связей кристаллических и аморф-



Рис. 2. Изменение плотности и хаусдорфовой размерности сетей связей для конфигуранов в кристаллических и аморфных материалах в зависимости от температуры

ных материалов при увеличении температуры. Структура распределения атомов и связей кристаллического материала топологически упорядочена и остается трехмерной ($d = 3$) до температуры плавления T_f . При расплавлении образуется жидкость, в которой структура распределения атомов топологически разупорядочена, а структура связей фрактальна с размерностью d_f [17, 22, 23, 26]. Тем самым при расплавлении кристаллического материала не только разупорядочивается распределение атомов и связей, но также изменяется геометрия связей от трехмерной к фрактальной. Структура распределения атомов в аморфном материале остается топологически разупорядоченной при всех температурах. Однако структура связей аморфного материала с изменением температуры меняется. Ниже температуры перехода стекло–жидкость T_g связи аморфного вещества топологически разупорядочены и описываются трехмерной геометрией ($d = 3$). При температуре выше T_g образуется перколяционный кластер из дефектов сети в виде разрывов связей, геометрия которого фрактальна [19]. В аморфном материале при переходе стекло–жидкость изменяется геометрия связей от трехмерной к фрактальной d_f . Оставаясь топологически разупорядоченной, для конфигуранов сеть связей имеет геометрии разных хаусдорфовых размерностей ниже и выше T_g (рис. 2).

Теоретическое значение температуры стеклования можно найти по положению скачков таких про-

изводных характеристик как термический коэффициент расширения или теплоемкость [8, 41]. Учитывая, что

$$\frac{\partial f(T)}{\partial T} = f(T) [1 - f(T)] \frac{H_d}{RT^2},$$

вблизи температуры стеклования $|T - T_g|/T_g \ll 1$ можно провести разложение

$$f(T) - f_c \approx (T - T_g) f_c (1 - f_c) \frac{H_d}{RT_g^2}.$$

Тогда конфигурационный вклад в коэффициент термического расширения вблизи температуры стеклования будет равен

$$\alpha_{conf} = \frac{N' \Delta V_0}{V} \frac{H_d}{RT^2} f(T) [1 - f(T)] \times \left(1 + \frac{\beta P_0 (\Delta V / \Delta V_0) T_1^{1-\beta} \theta(T - T_g)}{(T - T_g)^{1-\beta}} \right), \quad (8)$$

где

$$T_1 = \frac{RT_g^2}{f_c (1 - f_c) H_d},$$

$\theta(T - T_g)$ — ступенчатая функция Хевисайда. Аналогично, следуя модели Анжелы, находим для конфигурационного вклада в молярную теплоемкость аморфного вещества вблизи температуры стеклования:

$$C_{p,conf} = R \left(\frac{H_d}{RT} \right)^2 f(T) [1 - f(T)] \times \left(1 + \frac{\beta P_0 (\Delta H / \Delta H_d) T_1^{1-\beta} \theta(T - T_g)}{(T - T_g)^{1-\beta}} \right), \quad (9)$$

где $\Delta H = H_c - H_d$, а H_c — энтальпия связи конфигурана в перколяционном кластере. Таким образом, выражения для коэффициента термического расширения (8), а также для теплоемкости (9) при достижении температуры стеклования расходятся по закону $1/|T - T_g|^{0.59}$, что связано с образованием перколяционного кластера из разорванных связей. При возрастании температуры, поскольку параметр с размерностью температуры T_1 мал, $T_1 \ll T_g$, расходящийся вклад в (8) и (9) быстро исчезает и вдали от T_g пренебрежимо мал, что согласуется с экспериментальными наблюдениями стеклования [8, 41]. Таким образом, стеклование в модели связей действительно показывает характерные черты фазового перехода второго рода и лямбда-перехода [8, 27, 28, 41]. Температура стеклования является функцией термодинамических параметров дефектов сети, т. е. разрывов разупорядоченной сети связей. Для численного расчета нужны термодинамические параметры

дефектов, которые мы найдем из обработки экспериментальных данных о температурном поведении вязкости аморфных SiO₂ и GeO₂ с помощью модели вязкости Доремуса [29, 30, 42].

4. СТАТИСТИКА ПЕРЕХОДА СТЕКЛО–ЖИДКОСТЬ В SiO₂ И GeO₂

Доремус предположил, что диффузия и вязкое течение в аморфных силикатах происходит путем разрыва сети координационных тетраэдров и создания дефектных молекул SiO, причем создание этих дефектов способствует появлению пятикоординированного кремния, что подтверждается экспериментально [29]. Вязкость аморфного вещества, основанная на модели Доремуса, задается выражением, зависящим от термодинамических параметров сети связей (конфигуронов) [29, 42]:

$$\eta(T) = A_1 T \left(1 + A_2 \exp \frac{B}{RT} \right) \times \left(1 + C \exp \frac{D}{RT} \right). \quad (10)$$

Здесь

$$A_1 = \frac{k}{6\pi r D_0}, \quad A_2 = \exp \left(-\frac{S_m}{R} \right),$$

$$B = H_m, \quad C = \exp \left(-\frac{S_d}{R} \right), \quad D = H_d,$$

k — константа Больцмана, r — радиус конфигурона, $D_0 = f\alpha\lambda^2\nu$, f — корреляционный фактор, α — параметр симметрии, λ — длина прыжка дефекта, ν — частота колебаний, S_d и H_m — энтропия и энтальпия движения дефектов. На практике уравнение вязкости (10) упрощается с учетом того, что $A_2 \exp(B/RT) \gg 1$, а в пределах низких и высоких температур сводится к уравнению аррениусовского типа [29, 42]. Сопоставляя экспериментальные данные вязкости с выражением (10), можно определить термодинамические параметры разрывов сети связей, т. е. конфигуронов H_d , S_d и H_m . Такой анализ проведен нами ранее для аморфного SiO₂ [19, 43]. На рис. 3 показана температурная зависимость вязкости аморфного GeO₂ вместе с расчетной кривой, полученной путем оптимизации параметров, входящих в уравнение (10), для лучшего соответствия экспериментальным данным вязкости, которые взяты из работы [44]. Оптимизирующие параметры приведены в табл. 1.

Используя термодинамические параметры из табл. 1, можно найти степень разорванности

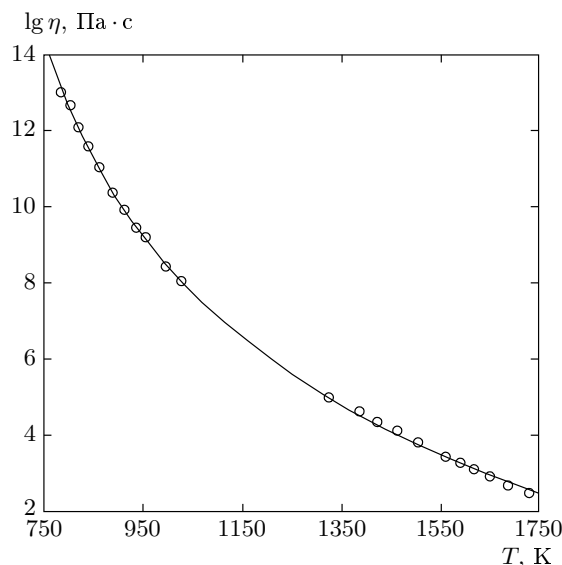


Рис. 3. Вязкость аморфного GeO₂ как функция температуры

Таблица 1. Термодинамические параметры дефектов сети связей (конфигуронов) в аморфных SiO₂ и GeO₂

Аморфная окись	H_d , кДж/моль	S_d , R	H_m , кДж/моль
SiO ₂	220	16.13	525
GeO ₂	129	17.84	272

(деполимеризации) эквивалентных сетей связей GeO₂ и SiO₂ (рис. 4). До тех пор пока $f(T) < f_c$, аморфный материал находится в твердом состоянии стекла, а при $f(T) > f_c$ он переходит в жидкоподобное состояние, сначала в метастабильное состояние переохлажденной жидкости, а при превышении температуры плавления соответствующего кристаллического состояния — в стабильное расплавленное состояние. Как SiO₂, так и GeO₂ — хорошие стеклообразователи, характеризующиеся как сильные жидкости: например, параметр ломкости Доремуса R_D для них близок к единице и равен соответственно 1.42 и 1.43 [46]. Мы можем поэтому предположить для SiO₂ и GeO₂ однородную структуру разупорядоченной сети связей без макроскопических кристаллических включений [2, 3] и рассчитать температуру стеклования по формуле (7), в которой примем $f_c = \vartheta_c$. Расчетные значения температур стеклования SiO₂ и GeO₂, полученные

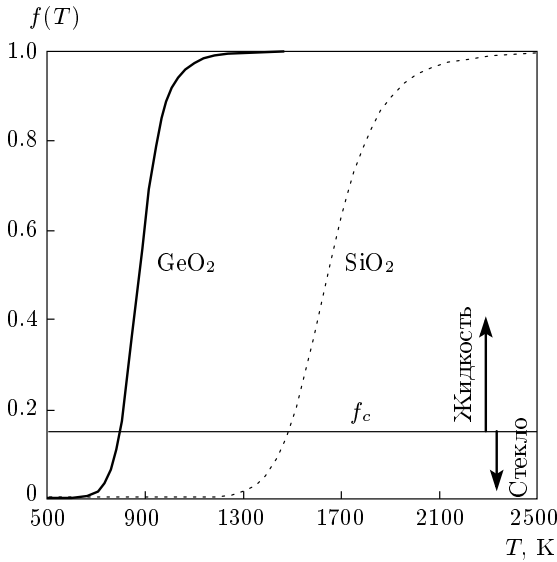


Рис. 4. Степень разорванности сетей связей GeO_2 и SiO_2 как функция температуры

Таблица 2. Температуры стеклования SiO_2 и GeO_2

Окись	Расчетное значение по (7), К	Экспериментальное значение [48, 49], К
SiO_2	1482	1475
GeO_2	792	786

таким образом, даны в табл. 2 вместе с экспериментальными значениями калориметрических температур перехода жидкость–стекло [45, 46].

Полученные значения температур стеклования SiO_2 и GeO_2 всего на несколько градусов меньше и практически совпадают с известными экспериментальными данными, что указывает на допустимость принятых нами приближений.

5. МИНИМУМ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

При переходе от переохлажденной жидкости к стеклу в калориметрических измерениях температура стеклования T_g определяется по положению скачков дифференциальных параметров. Классическая процедура измерения основана на измерении температуры T как функции времени t при увеличении или уменьшении энергии E системы с посто-

янной скоростью \dot{E} , типично равной 20 К/мин. Результат измерений выражается в виде кривых дифференциального анализа, показывающих эффективную удельную теплоемкость $C = \dot{E}/T$ как функцию температуры T . При стекловании наблюдается скачок удельной теплоемкости, причем аналогичные скачки наблюдаются и для сжимаемости или коэффициента термического расширения. Расположение этих скачков определяет T_g , хотя значение T_g зависит от скорости сканирования: меньшие значения T_g для меньших скоростей сканирования [8, 41]. Мы получили достаточно точные значения T_g для GeO_2 и SiO_2 (табл. 2). Однако использование равенства $f_c = \vartheta_c$ для расчета температуры стеклования ломких жидкостей, у которых $R_D \gg 1$, дает завышенные значения T_g . Например, для B_2O_3 , у которого $R_D = 5.47$ [46], подставляя в (7) $f_c = \vartheta_c$, получим $T_g = 685$ К, при этом экспериментально полученная температура стеклования $T_g = 580$ К [47]. Это связано с более сложной структурой связей таких материалов [2, 3], в частности, с их склонностью к кристаллизации, из-за чего в них неизбежно присутствует то или иное количество микрокристаллитных образований. Хорошо, например, известно [24], что при применении методов дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) в ломких (fragile) материалах экзотермические пики кристаллизации обнаруживаются при стандартном нагревании или охлаждении со скоростью 20 К/мин. Вследствие этого $f_c \approx \vartheta_c$ только в идеализированном случае сильных жидкостей, а в реальных аморфных веществах $f_c < \vartheta_c$, причем наиболее сильны отклонения f_c от ϑ_c в ломких жидкостях, склонных к кристаллизации, таких как диоксид или базальты, в которых кристаллические микрообразования наблюдаются даже выше ликвидуса [24]. Кроме того, нужно учесть, что температура стеклования зависит от скорости охлаждения расплава, когда более медленное охлаждение приводит к более низким значениям T_g . Ясно, однако, что T_g невозможно уменьшать беспредельно, в частности, это приводит к известному парадоксу Каузмана [8]. Недавно Танака [48] предложил разрешение этого парадокса, приняв во внимание невозможность уменьшать до бесконечности скорость охлаждения жидкостей при стекловании. Его анализ основан на том, что жидкость в микроскопическом масштабе является гетерофазной структурой, а в аморфном материале всегда имеется то или иное количество кристаллических включений. Ниже температуры плавления T_m любая жидкость склонна к кристаллизации и за исключением атактических полимеров при достаточно

медленном охлаждении кристаллизуется. Избегать кристаллизации можно кинетически, т. е. увеличивая скорость охлаждения. При любой конечной скорости охлаждения q переохлажденная жидкость содержит определенную долю x закристаллизовавшегося материала. Критическая скорость охлаждения $q_{cr}(x_c)$ для получения стекла определяется как минимальная скорость охлаждения, при которой степень кристалличности замороженной жидкости не превышает некоего критического значения x_c . Предполагается, что значение x_c для хороших стекол находится в пределах 10^{-6} – 10^{-2} [49, 50], для реальных стеклообразных материалов доля кристаллической фазы может быть значительно выше [2, 3]. В идеальном аморфном веществе, для которого $x = 0$, порог перколяции определяется инвариантом Шера–Заллена $f_c = \vartheta_c$. В реальном материале для развития кластеров из разрывов разупорядоченной сети связей доступна меньшая часть объема $(1 - x)$, соответственно, порог протекания по аналогии с системой полидисперсных частиц [51] $f_c = \vartheta_c(1 - x)$. К аналогичному результату приводит модификация требования $\xi(T) \rightarrow \infty$ для идеализированных однородных сетей на $\xi(T) \rightarrow l$, где l — среднее расстояние между микрокристаллитными включениями в веществе. Доля объема закристаллизовавшегося материала может быть найдена по теории Колмогорова–Аврами [52–54] и в простейшем случае постоянных скорости зародышеобразования I_v и скорости роста кристаллической фазы u при заданной температуре $T \sim T_g$ зависит от времени как

$$x \approx \pi I_v u^3 t^4 / 3.$$

Тем самым уравнение для температуры стеклования (7) приобретает вид

$$T_g = H_d \left\{ S_d + R \ln \left[[1 - \vartheta_c + \pi I_v (T_m - T_g)^4 u^3 / 3q^4] / \vartheta_c \right] \right\}^{-1}, \quad (11)$$

где $q = (T_m - T_g)/t$ — скорость охлаждения. Температура стеклования зависит от скорости охлаждения, причем, чем ниже скорость охлаждения, тем меньше T_g . Температура стеклования принимает свое максимально возможное значение, задаваемое уравнением (7), только в пределе мгновенного замораживания жидкости, т. е. при бесконечной скорости охлаждения $q \rightarrow \infty$. Более того, полученное нами выражение (11) согласуется с экспериментально известной логарифмической зависимостью T_g от скорости охлаждения [8]. Стеклование — это кинетически контролируемый процесс, и T_g уменьшается

с уменьшением q . Теоретически, уменьшая до бесконечности скорость охлаждения, можно было бы добиться нефизически малых T_g . Этот парадокс связан напрямую с парадоксом Каузмана. Это противоречие, однако, снимается, если учесть, что в аморфном веществе непрерывно идут процессы кристаллизации, которые даже при малой скорости способны привести к переходу аморфное вещество — кристалл раньше, чем будут достигнуты необычно малые T_g . При $q \rightarrow 0$ относительное содержание кристаллической фазы станет преобладающим, $x \rightarrow 1$, более того, аморфный материал закристаллизуется уже при некотором минимальном значении скорости охлаждения q_{min} . Значение q_{min} и соответствующее максимально возможное время охлаждения $t_{max} = (T_m - T_g)/q_{min}$ находятся с учетом кинетики кристаллизации [49]. В пределе очень низких скоростей охлаждения стеклообразная фаза не образуется, поскольку материал кристаллизуется. Более того, учет кристаллизации переохлажденной жидкости снимает парадокс Каузмана [48]. Уравнение (11) при $q = q_{min}$ задает минимально возможное значение $T_{g,min}$. В зависимости от скорости охлаждения, таким образом, получается температурный интервал стеклования шириной

$$\Delta T_g \approx \frac{T_g R}{S_d} \ln(5.66 + 0.39 \pi I_v u^3 t_{max}^4).$$

При сравнении результатов расчета с экспериментом нужно также учесть, что температура стеклования зависит от размеров образца. Для размерной зависимости температуры стеклования Хант нашел, что

$$T_g(\infty) - T_g(L) \sim \frac{1}{L},$$

где L — размер образца, т. е. при меньших размерах температура стеклования меньше, причем для полимеров зависимость от $1/L$ могла быть нецело степенной [39, 40]. Размерные эффекты в стекловании можно объяснить, учитывая, что в конечноразмерных образцах длина корреляции (5) при стекловании $\xi(T) = L$. Это приводит к несколько меньшей, чем задаваемая (7), температуре стеклования,

$$T_g(\infty) - T_g(L) = 0.1275 T_g \frac{RT_g}{H_d} \left(\frac{\xi_0}{L} \right)^{1.136}.$$

Как видно, этот результат соответствует выводам Ханта [39, 40].

6. ОБСУЖДЕНИЕ

Кластеризация конфигураонов — разрывов разупорядоченной сети связей — была предложена Ан-

желом для объяснения стеклования. Он предположил, что именно кластеризация ответственна за релаксацию Йоста–Гольдстейна [27, 28]. Кластеризация дефектов, предложенная Доремусом для описания вязкости [29], дает отличное объяснение неаррениусного поведения вязкости [30, 42, 43]. Стеклование в применяемой здесь модели разорванных связей Анжела проявляет себя как типичный фазовый переход второго рода. При стекловании, как и при фазовом переходе второго рода, плотность и внутренняя энергия не меняются скачками, а скачок испытывают их первые производные по температуре (теплоемкость, коэффициент теплового расширения), а также восприимчивости [55]. Общей чертой фазовых переходов второго рода является резкое изменение симметрии строения вещества и возникновение в точке фазового перехода нового элемента симметрии системы. В топологически разупорядоченной сети связей аморфного вещества при фазовом переходе жидкость–стекло не возникает никакого упорядочения атомов, и сеть остается топологически разупорядоченной как выше, так и ниже T_g . Попытка проследить за распределением атомов или неразорванных связей при прохождении через T_g не дает каких-либо существенных результатов, наблюдается только монотонное изменение числа неразорванных связей. Положение качественно меняется, если вместо атомов или связей [56] мы рассматриваем дефекты структуры, разорванные связи или конфигуроны. Ниже T_g конфигуроны однородно распределены в разупорядоченной трехмерной сети связей, выше T_g они кластеризуются в макроскопический перколяционный кластер, так что на масштабах, меньших корреляционной длины, аморфный материал более не однороден, а гетерогенен. В точке стеклования возникает новая размерность пространства распределения конфигуронов: если ниже T_g они могут двигаться в трехмерной сети связей, то выше T_g они предпочтительно распространяются по перколяционному кластеру фрактальной размерности d_f . Для конфигуронов ниже температуры стеклования топологически разупорядоченная сеть связей, как и в упорядоченных твердых телах, описывается трехмерной геометрией, а выше T_g — фрактальной, как и в жидкостях. Тем самым при переходе стекло–жидкость в аморфном материале для конфигуронов скачком изменяется геометрия связей от трехмерной к фрактальной. Оставаясь топологически разупорядоченной, сеть связей имеет геометрии разных хаусдорфовых размерностей ниже и выше T_g : в стеклообразном состоянии ее размерность равна трем, в жидкоподобном — d_f .

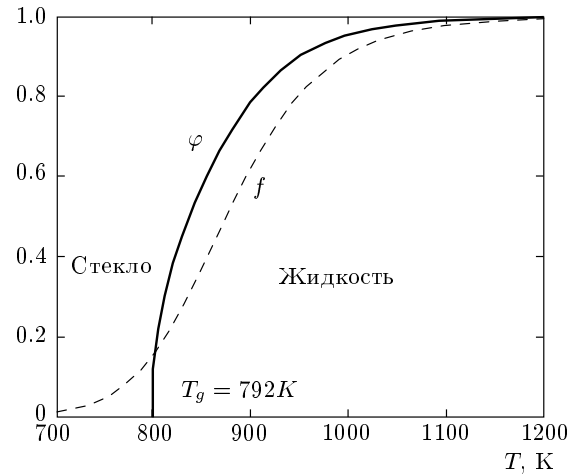


Рис. 5. Температурная зависимость параметра порядка конфигуронов в аморфном GeO_2

Фазовые переходы второго рода в упорядоченных веществах типично связаны с изменением симметрии кристаллической решетки, и в упорядоченной фазе симметрия ниже, чем в менее упорядоченной [55]. В аморфном веществе при превышении T_g уменьшается размерность пространства распределения конфигуронов. Таким образом, в духе идей Ландау стеклование спонтанно нарушает симметрию системы конфигуронов. Описание фазового перехода второго рода как следствия скачкообразного изменения симметрии дается теорией Гинзбурга–Ландау [55]. Важной концепцией в теории фазовых переходов второго рода играет параметр порядка φ , равный нулю в неупорядоченной фазе и конечный в упорядоченной. Для перехода стекло–жидкость, как в общем случае перколяционных фазовых переходов [35], параметром порядка может служить плотность перколяционного кластера из конфигуронов:

$$\varphi = P_0 [f(T) - f_c]^\beta \theta(T - T_g), \quad (12)$$

где для сильных жидкостей $P_0 = 1.0695$. Если в стекле ($T < T_g$) параметр порядка $\varphi = 0$, то выше температуры стеклования параметр порядка принимает конечные значения и увеличивается с ростом температуры пропорционально $(T - T_g)^{0.41}$ (см. рис. 5).

В жидкой фазе происходит эффективное упорядочение конфигуронов за счет их кластеризации. Интересно, что кластеризация конфигуронов дает простое объяснение известного эмпирического правила Каузмана для стеклообразователей: $T_g/T_m \approx 2/3$ [8, 57]. Полученное нами выражение для температуры стеклования (7) с учетом того, что

$S_d \gg R$, может быть приближенно записано в виде $T_g = H_d/S_d$. Температура плавления материала может быть найдена согласно соотношению Диене [58, 59] $T_m = H_d^{cr}/S_d^{cr}$, где H_d^{cr} и S_d^{cr} — энтальпия и энтропия разрыва связей в кристалле. Поскольку ближний порядок одинаков как в кристаллическом, так и в аморфном материале [8], мы можем полагать, что $H_d^{cr} \approx H_d$, это приводит к соотношению $T_g/T_m \approx S_d^{cr}/S_d$. Энтропия дефектообразования (разрыва связи) в аморфном материале больше из-за разупорядочения, $S_d > S_d^{cr}$, поэтому стеклование происходит при более низких температурах, чем расплавление кристаллов. Грубую оценку отношения S_d^{cr}/S_d можно сделать, учитывая эффективное увеличение доступного объема для связей в аморфном веществе по сравнению с кристаллическим [60] $S_d^{cr}/S_d \sim f_p$, где f_p — плотность упаковки. Для случайной упаковки сфер $f_p = 0.64$, поэтому $T_g/T_m \approx 0.64$.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для описания топологически разупорядоченной решетки (сетки) связей в аморфном веществе (GeO_2 и SiO_2) при переходе стекло–жидкость мы использовали модель разорванных связей (конфигуронов) Анжелы. В отличие от малозаметных изменений в структуре аморфного вещества при стекловании, в системе конфигуронов происходит качественное изменение геометрии их пространственного распределения: трехмерная геометрия ниже температуры стеклования заменяется на фрактальную выше нее. Переход стекло–жидкость сопровождается образованием макроскопического (перколяционного) кластера из разрывов сетки, пронизывающего весь объем материала и обладающего фрактальной геометрией размерности 2.55 ± 0.05 . Условие перколяции в системе конфигуронов позволяет определить температуру стеклования, исходя только из термодинамических параметров аморфного вещества. Это позволяет характеризовать стеклование как термодинамический фазовый переход второго рода. Тем не менее известный из эксперимента кинетический характер стеклования в модели конфигуронов сохраняется и позволяет естественным образом избежать парадокса Каузмана. Для численного расчета стеклования в аморфных материалах можно воспользоваться анализом температурного поведения вязкости, применяя модель Доремуса. Полученные нами данные для аморфных GeO_2 и SiO_2 находятся в отличном согласии с экспериментом.

Автор благодарит У. Ли (W.E. Lee), П. Джеймса (P. James), Р. Доремуса (R. Doremus), А. Ханта (A. Hunt) и В. Л. Столярову за ценные замечания, Э. А. Маныкина и П. П. Полуэктова за интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Займан, *Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем*, Мир, Москва (1982).
2. М. М. Шульц, *Стекло: структура, свойства, применение*. Соровский образовательный ж. **3**, 49 (1996).
3. М. М. Шульц, О. В. Мазурин, *Современные представления о строении стекол и их свойства*, Наука, Ленинград (1988).
4. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders Int. Ed., Tokio (1976).
5. H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Sol.* **351**, 3371 (2005).
6. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, J. Wiley & Sons Inc., New York (1996).
7. R. Richert, *J. Phys.: Cond. Mat.* **14**, R703 (2002).
8. J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge Univ. Press, New York (1982).
9. I. Gutzow and B. Petroff, *J. Non-Cryst. Sol.* **345–346**, 528 (2004).
10. J. M. Stevels, in *Amorphous Materials*, ed. by R. W. Douglas, B. Ellis, Wiley-Interscience, London (1972).
11. C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, *J. Appl. Phys.* **88**, 3113 (2000).
12. K. L. Ngai, *J. Non-Cryst. Sol.* **351**, 2635 (2005).
13. C. M. Roland and R. Casalini, *J. Non-Cryst. Sol.* **351**, 2581 (2005).
14. H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Sol.* **351**, 3385 (2005).
15. A. Hunt, *Sol. St. Comm.* **84**, 701 (1992).
16. H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Sol.* **351**, 3396 (2005).
17. N. N. Medvedev, A. Geider, and W. Brostow, *J. Chem. Phys.* **93**, 8337 (1990).
18. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко, О. Б. Логачев, *ФТТ* **48**, 577 (2006).
19. М. И. Ожован, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 769 (2004).

20. P. J. Steinhard, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983).
21. E. W. Fischer, G. Meier, T. Rabenau, A. Patkowski, W. Steffen, and W. Thonnes, *J. Non-Cryst. Sol.* **131–133**, 134 (1991).
22. A. S. Bakai, *J. Non-Cryst. Sol.* **307–310**, 623 (2002).
23. А. С. Колокол, А. Л. Шимкевич, *Атомная энергия* **98**, 197 (2005).
24. Y. Yue, *J. Non-Cryst. Sol.* **345–346**, 523 (2004).
25. E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz, *Science* **287**, 627 (2000).
26. М. И. Ожован, *ЖЭТФ* **104**, 4021 (1993).
27. C. A. Angell and J. Wong, *J. Chem. Phys.* **53**, 2053 (1970).
28. C. A. Angell and K. J. Rao, *J. Chem. Phys.* **57**, 470 (1972).
29. R. H. Doremus, *J. Appl. Phys.* **92**, 7619 (2002).
30. М. И. Ожован and W. E. Lee, *J. Appl. Phys.* **95**, 3803 (2004).
31. А. А. Ашпен, *Химия стекла*, Химия, Ленинград (1970).
32. P. B. Macedo, W. Capps, and T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* **44**, 3357 (1966);
33. I. L. Apteker and E. G. Ponyatovsky, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **173**, 851 (1967).
34. J. Yeo and G. F. Mazenko, *Phys. Rev. E* **51**, 5752 (1995).
35. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
36. M. Sahimi, *Applications of Percolation Theory*, Taylor & Francis, London (1994).
37. H. Scher and R. Zallen. *J. Chem. Phys.* **53**, 3759 (1970).
38. Б. Мандельброт, *Фрактальная геометрия природы*, Институт компьютерных исследований, Москва (2002).
39. A. Hunt, *Sol. St. Comm.* **90**, 527 (1994).
40. A. Hunt. *J. Non-Cryst. Sol.* **195**, 293 (1996).
41. W. Gotze and L. Sjogren, *Rep. Progr. Phys.* **55**, 241 (1992).
42. М. И. Ожован, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 97 (2004).
43. М. И. Ожован and W. E. Lee, *Phys. Chem. Glasses* **46**, 7 (2005).
44. E. H. Fontana and W. A. Plummer, *Phys. Chem. Glasses* **7**, 139 (1966).
45. R. Bruning, *J. Non-Cryst. Sol.* **330**, 13 (2003).
46. R. Bruning and T. Crowell, *J. Non-Cryst. Sol.* **248**, 183 (1999).
47. M. Kodama and S. Kojima, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **69**, 961 (2002).
48. H. Tanaka, *Phys. Rev. E* **68**, 011505 (2003).
49. D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Sol.* **7**, 337 (1972).
50. I. Avramov, E. D. Zanotto, and M. O. Prado, *J. Non-Cryst. Sol.* **320**, 9 (2003).
51. М. И. Ожован, К. Н. Семенов, *ЖЭТФ* **102**, 1286 (1992).
52. D. R. Uhlmann, J. F. Hays, and D. Turnbull, *Phys. Chem. Glasses* **7**, 159 (1966).
53. L. Granasy and P. F. James, *J. Non-Cryst. Sol.* **253**, 210 (1999).
54. I. Avramov, E. D. Zanotto, and M. O. Prado, *J. Non-Cryst. Sol.* **320**, 9 (2003).
55. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
56. L. W. Hobbs, *J. Non-Cryst. Sol.* **192–193**, 79 (1995).
57. V. M. Fokin, E. D. Zanotto, and J. W. P. Schmelzer, *J. Non-Cryst. Sol.* **321**, 52 (2003).
58. G. C. Dienes. *J. Appl. Phys.* **21**, 1189 (1950).
59. D. P. Almond and A. R. West, *Sol. St. Ionics* **23**, 27 (1987).
60. I. Gutzow, in *Amorphous Materials*, ed. by R. W. Douglas, B. Ellis, Wiley-Interscience, London (1972).