

Институт Физики Твердого Тела
Российская Академия Наук

На правах рукописи

БАРКАЛОВ Олег Игоревич

ПЕРЕХОДЫ КРИСТАЛЛ-АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ
ПРИ НОРМАЛЬНОМ И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ
В СИСТЕМАХ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ ФАЗАМИ

Специальность 01.04.07. – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Черноголовка- 2002

ВВЕДЕНИЕ	4
Явление твердофазной аморфизации. Состояние вопроса.....	4
Задачи настоящей работы.....	14
Структура диссертации.....	15
ГЛАВА 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ	19
1.1 Аппаратура высокого давления	20
1.1.1 Измерение давления, температуры и электросопротивления в гидростатических камерах.....	20
1.1.2 Измерение давления, температуры и электросопротивления в квазигидростатических камерах.....	22
1.1.3 Дифференциальный термический анализ (ДТА) под высоким давлением	25
1.2 Закалка фаз высокого давления	28
1.3 Рентгеноструктурный анализ, измерение температуры перехода в сверхпроводящее состояние и электросопротивления	30
1.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия и дилатометрия	31
1.4.1 Калориметрия.....	32
1.4.2 Дилатометрия.....	36
1.5 Измерение электрической проводимости и термоэлектродвижущей силы аморфных полупроводников.....	37
1.6 Неупругое рассеяние нейтронов и нейтронная дифракция	37
1.6.1 Неупругое рассеяние нейтронов.....	38
1.6.2 Нейтронография аморфных сплавов и закаленных кристаллических фаз высокого давления	38
1.7 Рентгеноструктурный анализ под высоким давлением	42
ГЛАВА 2. ТВЕРДОФАЗНАЯ АМОРФИЗАЦИЯ ЗАКАЛЕННЫХ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ	48
2.1 Система Zn-Sb.....	49
2.1.1 Эволюция фазовой диаграммы сплавов Zn-Sb под давлением	49
2.1.2 Превращения при нагреве закаленной δ - фазы.....	49
2.1.3 Резистометрические исследования процесса аморфизации δ -фазы	55
2.2 Система Cd-Sb.....	60
2.2.1 Образование новой промежуточной фазы высокого давления.....	60
2.2.2 Тепловые и объемные эффекты аморфизации и кристаллизации γ -фазы.	60
2.2.3 Неупругое рассеяние нейтронов в аморфных и кристаллических фазах сплавов Zn-Sb и Cd-Sb	62
2.3 Система Ga-Sb.....	68
2.3.1 Аморфизация фазы со структурой «белого олова» эквиаомного состава	68
2.3.2 Переход сплавов $Ga_{1-x}Sb_x$ в аморфное состояние	72
2.3.3 Нейтронография процесса аморфизации в реальном масштабе времени	77

2.4	Квазибинарная система GaSb–Ge	80
2.4.1	Определение пределов растворимости Ge в фазах высокого и низкого давления соединения GaSb	80
2.4.2	Переход раствора Ga ₃₈ Sb ₃₈ Ge ₂₄ в аморфное состояние	84
2.5	Система Al–Ge	85
2.5.1	<i>T–C–P</i> фазовая диаграмма сплавов Al–Ge до давления 9 ГПа	85
2.5.2	Переход γ -фазы в аморфное состояние	87
2.6	Заключение	90
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА МАССИВНЫХ АМОΡФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ		92
3.1	Система Zn–Sb	92
3.1.1	Просвечивающая электронная микроскопия	92
3.1.2	Дифракция нейтронов	94
	Структурный фактор аморфного Zn ₄₁ Sb ₅₉	94
	Функция радиального распределения аморфного Zn ₄₁ Sb ₅₉ и ближний порядок сплава	95
	Моделирование структуры аморфного Zn ₄₁ Sb ₅₉ методом обратного Монте Карло	98
3.1.3	Выводы	104
3.2	Система Ga–Sb	104
3.2.1	Структурный фактор и функция радиального распределения аморфного GaSb	104
3.2.2	Качественная модель структурного фактора	111
3.2.3	Сравнение с аморфными Ge, Si, C и Zn-Sb	112
3.2.4	Выводы	114
3.3	Тройной аморфный сплав Ga₃₈Sb₃₈Ge₂₄	114
3.3.1	Структурный фактор и функция радиального распределения аморфного сплава Ga ₃₈ Sb ₃₈ Ge ₂₄	114
3.3.2	Моделирование структуры аморфного сплава методом обратного Монте Карло	120
3.3.3	Выводы	128
3.4	Система Al–Ge	129
3.4.1	Просвечивающая электронная микроскопия	129
3.4.2	Дифракция нейтронов	132
	Структурный фактор и функция радиального распределения аморфного Al ₃₂ Ge ₆₈	132
	Моделирование структуры аморфного Al ₃₂ Ge ₆₈ методом обратного Монте Карло	135
	О возможности образования под давлением металлических аморфных сплавов Al–Ge	141
3.4.3	Выводы	142
ГЛАВА 4. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА АМОΡФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ		144
4.1	Система Zn-Sb	145
4.2	Система Ga–Sb	150
4.3	Система Al–Ge	154
4.3.1	Низкие температуры	157

4.3.2	Высокие температуры	159
4.3.3	Промежуточные температуры	163
4.4	Выводы	165
ГЛАВА 5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ В АМОΡФНЫХ СПЛАВАХ		167
5.1	Система Zn-Sb	167
5.1.1	Температурные и барические зависимости электросопротивления сплава Zn-Sb	167
5.1.2	Пьезометрия превращений под давлением	173
	Выводы	177
5.1.3	Рентгеноструктурное исследование при высоком давлении	178
5.1.4	$T-P$ диаграмма фазовых превращений в аморфном $Zn_{41}Sb_{59}$	183
5.1.5	Модельный расчет линии перехода $am_1 \xrightarrow{\quad} am_2$	188
5.1.6	Полная $T-P$ диаграмма сплава $Zn_{41}Sb_{59}$	192
	Выводы	202
5.2	Квазибинарная система GaSb-Ge	203
5.2.1	$T-P$ диаграмма метастабильных «изоконцентрационных» равновесий в системе $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$	211
5.2.2	Метастабильные равновесия с полупроводниковой неупорядоченной фазой	216
5.2.3	Модельный расчет	219
5.2.4	Эффекты, вызванные нестабильностью фаз	220
	Положение линии « m »	220
	Кривая плавления hpr и гистерезис превращения $sup \xrightarrow{\quad} hpr$	221
	Термическая стабильность sup	222
5.2.5	Выводы	225
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ		227
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ		232
ЛИТЕРАТУРА		236

ВВЕДЕНИЕ

ЯВЛЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ АМОРФИЗАЦИИ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.

До начала 80-х годов основными методами достижения аморфного состояния были скоростная закалка расплава и осаждение паров на охлаждаемую подложку. Так первая из этих методик была успешно применена еще в 1954 году Букелем и Хилшем для получения тонких пленок аморфных металлов [1, 2]. Затем в 1960 Клементом и др. [3] была разработана установка, позволявшая достигать таких высоких скоростей охлаждения расплава, что при этом подавлялась кристаллизация и сохранялась неупорядоченное (аморфное) состояние вещества.

Вскоре оба эти метода получили широкое распространение и стали использоваться для получения аморфных материалов, как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Для увеличения скорости охлаждения паров и расплавов разрабатывались все новые модели аппаратов, что позволило перевести в аморфное состояние большое количество различных материалов с широким спектром физических свойств. Следует подчеркнуть, что высокая скорость охлаждения расплава (или пара) означает, что между закаливаемым материалом и охлаждающей подложкой должна быть высокая скорость теплообмена, а это накладывает жесткие ограничения на геометрические размеры образцов (порошки, тонкие пленки), а, следовательно, и на количество получаемого аморфного материала. В конце 70-х, начале 80-х годов различными исследователями почти одновременно были обнаружены альтернативные методы аморфизации, которые не требовали перевода аморфизируемого материала в газообразное или жидкое состояние. К ним относится аморфизация металлических сплавов при насыщении водородом [4, 5, 6], при размоле в шаровых мельницах сплавов или смесей элементов [7, 8], в условиях аномальной диффузии при контакте двух кристаллических материалов [9] и при больших дозах облучения массивными ионами [10].

Эта группа методик (или явлений), получила название «твердофазной аморфизации», ТА [11]. В отличие от традиционных методов аморфизации ТА не требует больших скоростей охлаждения и может быть использована для производства порошков аморфных сплавов в количествах, исчисляемых тоннами. Из полученных ТА порошков новые материалы могут быть изготовлены методами порошковой металлургии. Если при этом процесс прессования проводить при температурах ниже температуры кристаллизации аморфного материала, то механические и другие свойства таких материалов будут существенно отличаться от свойств сплава того же состава в кристаллическом состоянии. Эти особенности нетрадиционных методов аморфизации вызвали взрыв интереса к аморфным материалам, стимулировали поиск новых методов аморфизации, широкое исследование механизмов ТА и свойств получаемых новых аморфных материалов, областей их возможного применения. За последние несколько лет появился ряд обзоров, посвященных проблеме твердофазной аморфизации [12, 13, 14].

Обнаружение нового типа твердофазных превращений и широкие возможности их промышленного применения для производства аморфных материалов стимулировали экспериментальные и теоретические усилия по исследованию процесса ТА и свойств новых аморфных материалов. Не смотря на интенсивные исследования в этой области пока не существует единого взгляда на физические причины, вызывающие ТА.

Прямой переход кристаллических фаз в аморфное состояние наблюдался также при термобарических манипуляциях. Первые сообщения о ТА при приложении высокого давления появились даже несколько раньше, чем упомянутые выше явления ТА, обнаруженные при нормальном давлении. Индуцированная давлением ТА была обнаружена для трех различных материалов, GaSb, $Gd_2(MoO_4)_3$ и сплавах Zn–Sb, причем наблюдение ТА было скорее побочным результатом, поскольку авторов сообщений интересовало

прежде всего влияние давления на переходы между кристаллическими фазами в этих системах.

Так в 1965 МакДональд и др. опубликовал работу о попытке сохранения фазы высокого давления GaSbII при низких температурах и атмосферном давлении [15]. Тонкий диск исходного GaSbI сжимали при комнатной температуре в наковальнях Бриджмена до давления, превышающего давление перехода полупроводниковой модификации GaSbI в металлическую фазу GaSbII, затем ячейку высокого давления охлаждали до температуры жидкого азота и давление снижали до атмосферного. Закаленная фаза GaSbII при нагреве до комнатной температуры не возвращалась к исходной кубической фазе GaSbI, а переходила в аморфное состояние. На его дифрактограмме присутствовали лишь два широких гало при 3.5 и 1.9 Å. Возврат к исходной кристаллической фазе GaSbI наблюдался только после выдержки аморфного образца при 200°C в течение 1 час. Аналогичная дифракционная картина наблюдалась, когда давление снижали при комнатной температуре. Аморфная GaSb фаза, получаемая осаждением паров на охлаждаемую подложку, также переходит в нормальную кубическую фазу при $T > 200^\circ\text{C}$. Поэтому авторы [15] предположили, что полученная «аморфная» фаза является сильно разупорядоченной фазой GaSbI. Ее структура может быть похожа на структуру аморфной формы GaSb, получаемой при осаждении паров на подложку при 20°C [16].

Позднее, в 1972 Брикнер [17] наблюдал переход в аморфное состояние соединения $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при попытке перевести метастабильные фазы низкой плотности β и β' в более плотную стабильную модификацию α путем приложения давления. Образец выдерживали при давлении ~ 6.5 ГПа в течение 2 час при различных температурах. Термобарическая обработка при $T = 25\text{--}400^\circ\text{C}$ приводила к образованию аморфного состояния, названного π -фазой. Плотность π -фазы составила 5.187 г/см³, что является промежуточным

значением между плотностями β (4.555) и α -фаз (5.647 г/см³). В работе были сделаны следующие выводы:

1. Под давлением имеется тенденция к превращению β и β' в плотную стабильную α -фазу и при температурах выше 500°C это превращение действительно происходит. Тем не менее, при более низких температурах кинетика этой реакции очень медленная, что приводит к замораживанию промежуточного беспорядка и образованию аморфного состояния.
2. Структурные превращения с большими объемными эффектами всегда проходят через промежуточное аморфное состояние.

Весьма примечательно то, что та же аморфная π -фаза была получена автором при интенсивном перемалывании образца $Gd_2(MoO_4)_3$ в шаровой мельнице.

В 1975 году Белаш и Понятовский [18] наблюдали аморфизацию сплавов Zn–Sb после термобарической обработки. Они исследовали фазовые превращения в системе Zn–Sb при высоком давлении и кристаллическую структуру сплавов после воздействия высокого давления. Оказалось, что при давлении $P \approx 8.0$ ГПа полупроводниковые соединения Zn_4Sb_3 , Zn_3Sb_2 и $ZnSb$ претерпевают превращение, сопровождающееся скачком электрического сопротивления в несколько порядков по величине. Для того чтобы получить и исследовать это новое состояние при атмосферном давлении, образцы сжимали до 9.0 ГПа, выдерживали при 300°C в течение 2 часов. Затем ячейку разгружали при 20°C и подвергали образец рентгеновскому анализу. На дифрактограммах образцов Zn_3Sb_2 были видны только отражения Zn, а на дифрактограммах $ZnSb$ вообще отсутствовали рефлексы от каких-либо кристаллических фаз. Авторы сделали предположение, что наблюдаемое под давлением превращение Zn_4Sb_3 , Zn_3Sb_2 и $ZnSb$ является распадом на этих соединений на компоненты и при температурах ниже температур рекристаллизации компонентов приводит к образованию очень тонкой микроструктуры («рентгеноаморфного» состояния).

Позднее в [19] было показано, что явления сходные с твердофазной аморфизацией наблюдаются и в случае твердых растворов ZnSb-CdSb.

Как уже говорилось ранее, авторы цитированных работ рассматривали эффекты твердофазной аморфизации, которые были обнаружены ими случайно, как интересные, но второстепенные результаты. Они не продолжали исследования в этом направлении. Не были исследованы условия и кинетика процесса аморфизации а также свойства получаемых аморфных веществ. Взаимосвязь явления ТА и специфики T - P - C фазовых диаграмм оставалась неясной.

Лед (вода) стал, пожалуй, первым веществом, для которого целенаправленно был осуществлен поиск условий ТА при термобарических манипуляциях [20]. Эта пионерская работа послужила началом широкого исследования аморфизации льда. Полученные экспериментальные и теоретические результаты указывают на связь между процессом твердофазной аморфизации и фазовым равновесием твердое тело – жидкость в этой системе. Хорошо известно, что точка плавления многих веществ падает с увеличением давления. К ним относятся вещества, которые плавятся с уменьшением объема, такие как германий, кремний, многие полупроводниковые соединения ($A_{III}B_V$, $A_{II}B_{VI}$ и другие) и, конечно, лед. Как правило, кривая плавления исходной фазы низкого давления (ФНД) заканчивается в тройной точке, где образуется новая стабильная фаза высокого давления (ФВД) с большей плотностью. Температура плавления ФВД растет с увеличением давления.

Авторы [20] предположили, что кривую плавления ФНД можно экстраполировать до низких температур, вплоть до абсолютного нуля. Если теперь ФНД сжимать при температуре достаточно низкой для того, чтобы подавить ее превращение в стабильную кристаллическую ФВД, то ФНД должна либо «расплавиться», либо перейти в нестабильную кристаллическую фазу, «перегретую» в области устойчивости жидкого состояния. В случае если линия плавления ФНД была пересечена при температуре ниже точки

стеклования жидкости, то следует ожидать аморфизации кристаллической фазы. Данная схема получила в дальнейшем название модели «холодного плавления».

Экстраполированная кривая плавления обычной модификации низкого давления гексагонального льда (Ih) проходит через точку ~ 1.0 ГПа при 77 К. Авторы [20] сжимали лед Ih при 77 К в камере типа «поршень–цилиндр» до давления 1.5 ГПа. По смещению поршня определяли уменьшение объема образца. При увеличении давления в интервале 1.0–1.5 ГПа при 77 К, т.е. вблизи от экстраполированной кривой плавления наблюдался необратимый переход с большим объемным эффектом. Структура образца после снятия давления была исследована с помощью рентгеновской дифракции. На дифрактограммах образцов после обработки высоким давлением присутствовали лишь гало типичные для аморфных материалов и рефлексы, соответствующие малому количеству непревращенного льда Ih.

Плотность образцов при атмосферном давлении составила 1.17 г/см^3 , что на 26% больше плотности аморфных пленок льда, получаемых путем осаждения при $82\div 100 \text{ К}$ [21]. Авторы пришли к выводу, что превращение гексагонального льда в аморфный лед высокой плотности (*hda*) происходит при пересечении экстраполированной кривой плавления льда Ih. Нагрев аморфной фазы вызывает необратимый переход ее при $T \approx 117 \text{ К}$ в аморфную фазу низкой плотности (*c*). Структура *lda* напоминала структуру аморфных фаз, получаемых закалкой жидкости или осаждением паров, но и имела, в то же время, и заметные отличия.

Дальнейшие исследования аморфизации льда привели к предположению о том, что переход в аморфное состояние будет наблюдаться не только при пересечении экстраполированных кривых плавления фаз низкого давления при увеличении давления, но и при пересечении кривых плавления фаз высокого давления при снятии давления или нагреве закаленных ФВД. Затем был

обнаружен обратимый переход под высоким давлением между аморфными фазами льда *lda* и *hda* [22].

Так в [23] были исследованы превращения, происходящие при нагреве образца закаленного льда VIII в условиях атмосферного давления. Образец D₂O (99 %) весом 0.3 г сжимали при 20°C до $P \approx 2.6$ ГПа и выдерживали в этих условиях 1 час, затем камеру охлаждали жидким азотом до 100 К и понижали давление до атмосферного. Эксперимент по дифракции нейтронов проводили в реальном масштабе времени на дифрактометре по времени пролета ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Скорость нагрева образца составляла 1 К/мин, а время экспозиции равнялась 5 мин. Таким образом была получена последовательность дифрактограмм, своего рода «нейтронное кино», фиксирувавших состояние образца через каждые 5 минут или через 5 К по температуре.

Оказалось, что исходная фаза лед VIII сохраняется вплоть до 130 К, затем в интервале 130–135 К в течение 5 минут дифракционная картина резко меняется, узкие пики, соответствующие кристаллической фазе лед VIII исчезают, появляются два широких максимума. Положение этих пиков (1.72 \AA^{-1} и 2.09 \AA^{-1}) соответствует положению основных пиков на дифрактограммах аморфных льдов низкой и высокой плотности. Такое двухфазное состояние сохраняется до $\sim 150\div 160$ К, а затем при $T=180$ К происходит переход в кубическую фазу льда.

Экспериментально обнаруженные обратимость превращения *lda* – *hda*, скачок объема при этом переходе [22] и сосуществование в достаточно широком температурном интервале льдов *lda* и *hda* [23] подтверждают тот, что эти состояния являются различными аморфными фазами льда, и переход между ними является фазовым переходом первого рода.

Возможность существования фазового перехода первого рода в аморфном (жидком) состоянии была рассмотрена в [24, 25, 26] для углерода и в [27], для германия и кремния, были проведены расчеты фазовых T – P диаграмм,

включающие линии равновесия между неупорядоченными фазами. Авторы [24, 27] использовали двухуровневую модель, разработанную ранее Е.Г. Понятовским и И.Л. Аптекарем для описания изоморфного превращения в церии [28, 29, 30]. Были построены линии равновесия между ковалентной и металлической аморфными фазами, определено положение критической точки этого перехода и спинодалей–линий, ограничивающих области термодинамической стабильности каждой фазы. Для определения величин констант в модельном потенциале авторы [24] использовали экспериментальные данные по барическим зависимостям точек плавления графита и алмаза, полученные Банди [31]. Согласно их расчетам, ниже кривых плавления, то есть в области метастабильности жидкости [24], проходит линия фазового равновесия между двумя неупорядоченными фазами углерода. В работах [25, 26] были использованы другие, полученные недавно данные по кривым плавления графита и алмаза. В результате на фазовой диаграмме в области термодинамической устойчивости жидкого состояния появилась линия равновесия между графитоподобной и алмазоподобной жидкостью.

При исследовании фазовой T – P диаграммы селена [32] Бражкин и др. обнаружили в жидком Se аномалии, сопровождающиеся резким скачком сопротивления и термоэдс. Авторы [32] полагают, что найденное превращение является фазовым переходом первого рода. Подобные аномалии были найдены затем и при исследовании расплавов серы [33], теллура [34], висмута [35] и олова [36].

Твердофазная аморфизация при воздействии высокого давления была обнаружена не только для «аномальных» соединений с фазовой T – P диаграммой типа льда, но и для веществ с более сложной фазовой диаграммой, кварца и кварцеподобных минералов (джаэдит, перовскит кальция и др.). Рише [37] первым обратил внимание на то, что этот тип фазовой диаграммы не является абсолютно необходимым условием того, чтобы при нагреве метастабильной ФВД происходила ее твердофазная аморфизация. Как показал

Рише, модификации высокого давления «нормальных» веществ с положительным значением dT_m/dP для исходной модификации низкого давления также могут испытывать переход в аморфное состояние. Как в случае льда, индуцированная давлением ТА, связывается с нестабильностями решетки кристаллической фазы при пересечении ее виртуальной кривой плавления.

В дальнейшем были проведены исследования превращений под давлением в аморфных модификациях кварца [38] и его аналога диоксида германия [39]. В обоих случаях приложение давления (при $T=300$ К) вызывало увеличение координационного числа от 4 до 6. В случае GeO_2 были измерены барические зависимости объема образца, V , в строго гидростатических условиях в циклах увеличения–снижения давления. Полученные кривые $V(P)$ авторы [39] смогли количественно описать, предположив, что в образце происходит обратимый переход I рода между фазами с различным удельным объемом (Объемный эффект этого перехода составил по данным [39] около 30%).

Итак, выше мы кратко описали наиболее интересные с нашей точки зрения исследования процессов ТА при термобарических манипуляциях. Круг объектов, для которых воздействие высокого давления приводит к переходу кристаллических фаз в аморфное состояние, чрезвычайно расширился. Появился ряд обзоров, посвященных твердофазной аморфизации различных классов соединений (минералов [40], полупроводниковых соединений $A_{III}B_V$ [41], так и проблеме в целом [42]).

Во всех описанных случаях исходная кристаллическая фаза переводится в энергетически возбужденное состояние лишь путем изменения термодинамических параметров T и P , без введения дополнительной энергии деформированием, облучением или другими способами. Аморфизация происходит, таким образом, спонтанно. Причем температуру и давление можно изменять настолько медленно, насколько это требуется для измерений. Это относится в частности к аморфизации фаз высокого давления, происходящей после снятия высокого давления до атмосферного. Данная особенность дает

уникальную возможность исследовать стадии процесса аморфизации массивных образцов, используя практически все экспериментальные методики физики твердого тела и физического материаловедения.

Параметр P соответствует термодинамически связанному параметру V , и в изотермических условиях отклонение аморфизирующейся фазы от состояния равновесия определяется величиной $\Delta G = \Delta V \Delta P$, где ΔP есть отклонение от точки равновесия, а ΔV есть разность объемов двух фаз. Поэтому, естественно, что в системах, где наблюдается ТА при термобарическом воздействии, присутствуют, по крайней мере, две конкурирующие фазы со значительной разницей удельных объемов. Чем больше различие в плотностях этих фаз, ΔV и отклонение от равновесия ΔP , тем больше величина ΔG и вероятность аморфизации. Различие в плотности фаз обусловлено изменением типа межатомной связи, электронных состояний атомов компонентов, что приводит к заметному изменению межатомных расстояний и/или координационных чисел. Именно среди соединений с фазовыми превращениями, сопровождающимися такого рода изменениями физических свойств, следует искать объекты для наблюдения термобарической аморфизации.

Можно предположить, что изменения межатомных связей, расстояний между атомами, координационных чисел, которые наблюдаются в кристаллическом состоянии, могут происходить в тех же системах и в жидком и аморфном состоянии, по крайней мере, в первой координационной сфере. Если это так, то разупорядоченные состояния этих соединений следует рассматривать как сложные, как минимум, двухуровневые системы. Физические свойства таких состояний при варьировании давления и температуры будут испытывать аномальные изменения при фазовых переходах первого рода. Это было подтверждено теоретическими расчетами термодинамических свойств переохлажденных расплавов Ge и Si [27], экспериментально наблюдавшимися значительными изменениями физических свойств жидкого селена [32], обнаружением двух фаз аморфного льда [23].

Линии фазовых равновесий такого типа представляют собой принципиально новый элемент, который отсутствовал в предложенном ранее О. Мишимой объяснении аморфизации льда [20].

Итак, для понимания особенностей процесса ТА в каждом конкретном случае необходима экспериментальная информация о фазовых равновесиях между стабильными и метастабильными кристаллическими и неупорядоченными фазами. К моменту постановки настоящей работы подобного набора экспериментальных данных не имелось ни для одной системы, в которой при термобарическом воздействии наблюдалась ТА.

При обнаружении ТА сразу встал и другой вопрос. Какова степень беспорядка в «аморфной» фазе, образующейся непосредственно из кристаллической фазы при ТА? Возможно, что продукты такого превращения представляют собой мелкокристаллические, «рентгеноаморфные» состояния.

Основным экспериментальным методом, примененным в настоящей работе, стал разработанный в лаборатории физики высоких давлений ИФТТ РАН метод термобарической закалки, который позволил получить массивные образцы фаз высокого давления и наблюдать процесс ТА при атмосферном давлении. Этот методический подход дал возможность проводить твердофазную аморфизацию в легко контролируемых условиях (состав образца, температура, давление и скорость нагрева), применять для исследования структуры аморфных материалов нейтронографию и электронную микроскопию. Использование перечисленных методов в *in situ* экспериментах под давлением либо невозможно, либо сопровождается значительными техническими затруднениями.

Задачи настоящей работы

Основной задачей настоящей работы стало выявление физикохимических причин, приводящих к разупорядочению (аморфизации) фаз высокого давления. Для этого были сначала детально исследованы процессы

твердофазной аморфизации фаз высокого давления, структура и другие физические свойства, получаемых при этом аморфных материалов. Затем были изучены превращения, происходящие в полученных аморфных материалах при варьировании давления и температуры, построены их фазовые $T-P$ диаграммы, включающие в себя равновесия между аморфными фазами и равновесными кристаллическими фазами в этих системах.

В качестве объектов исследования были выбраны двойные системы непереходных металлов из В-подгрупп II, III, IV и V групп Периодической Таблицы элементов, Zn, Cd, Ga с Sb, Al-Ge и квазибинарная система GaSb-Ge. При атмосферном давлении в эти системы имеют относительно простые диаграммы фазовых равновесий, переход полупроводниковых промежуточных соединений в металлическое состояние происходит под давлением до 10 ГПа. Все превращения как при атмосферном, так и при высоком давлении лежат в удобном для измерений интервале температур, $-200 \div +350^\circ\text{C}$.

СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из 5 глав.

Первая глава посвящена описанию использовавшихся экспериментальных методик.

В соответствии со сформулированными выше целями и задачами исследований, изложение результатов, полученных в работе, разделено на 4 главы.

Вторая глава посвящена исследованию превращений, приводящих к образованию аморфного состояния при нагреве фаз высокого давления (ФВД) при атмосферном давлении. В системах Zn-Sb, Cd-Sb, Al-Ge определены составы ФВД и режимы нагрева, при которых массивный образец ФВД переходит в чисто аморфное состояние. Для систем $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ и $(\text{GaSb})_{1-x}\text{-Ge}_x$ показано, что аморфное состояние достижимо в интервале концентраций $47.5 \leq x \leq 52.5$ ат. % Sb и $x \leq 30$ ат. % Ge соответственно. Определены тепловые и

объемные эффекты аморфизации и кристаллизации, температурные интервалы устойчивости аморфного состояния. Показано, что твердофазная реакция, протекающая при нагреве закаленной ФВД, приводит к образованию аморфного сплава без нарушения сплошности массивного образца.

В третьей главе представлены результаты исследования структуры массивных аморфных материалов методами нейтронографии и просвечивающей электронной микроскопии. Было показано, что локальная координация аморфных Zn–Sb и GaSb является тетраэдрической и близка к таковой для кристаллических аналогов этих аморфных сплавов, полупроводниковых соединений ZnSb и GaSb.

При образовании аморфных Al–Ge и GaSb–Ge сплавов происходит искажение локальной тетраэдрической координации. Это выражается в увеличении координационного числа до 4.5 и 4.25 соответственно. Первый пик функции радиального распределения аморфного Al–Ge имеет правое плечо, а в случае GaSb–Ge этот пик расщеплен на два. Эти факты указывают на изменение базовой тетраэдрической координации при введении в первом случае в сплав атомов Al, а во втором – атомов Ge.

Корреляционные длины (характерные размеры упорядоченной области) исследованных материалов попадают в интервал $10 \div 20 \text{ \AA}$, характерный для аморфного состояния. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что реакции твердофазной аморфизации приводят к образованию **МАССИВНЫХ АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**. Ближний порядок этих аморфных материалов является в основном тетраэдрическим, и он близок к таковому для их кристаллических аналогов, полупроводниковых фаз низкого давления.

Четвертая глава содержит анализ температурных зависимостей электрической проводимости и термоэдс аморфных сплавов. Исследованные аморфные сплавы Zn–Sb, $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($47.5 \leq x \leq 55$) и $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ демонстрируют активационный тип проводимости и т.э.д.с., характерный для аморфных полупроводников. Причем свойства ам.-Zn–Sb могут быть описаны в рамках

классической модели Мотта-Девиса. Для описания свойств ам.-GaSb и ам.-Al-Ge модель Мотта-Дэвиса была скорректирована таким образом, чтобы учесть возможность закрепления уровня Ферми на краю зонного хвоста локализованных состояний.

Пятая глава посвящена построению и анализу диаграмм превращений в исходно аморфных массивных полупроводниках Zn-Sb и GaSb-Ge под давлением.

В системе Zn-Sb обнаружен обратимый фазовый переход I рода между аморфными фазами am_1 и am_2 состава $Zn_{41}Sb_{59}$ при давлении 1 ГПа и комнатной температуре, Экспериментально определено положение линии перехода $am_1 \leftrightarrow am_2$ при температурах от 17 до 75 °С. Получено экспериментальные свидетельства того, что линия перехода заканчивается в критической точке при температуре около 100°С. Показано, что увеличение давления до 5÷6 ГПа приводит к кристаллизации в метастабильную фазу γ с простой гексагональной структурой. Нагрев под давлением приводит к необратимому переходу γ -фазы в равновесную фазу высокого давления δ .

В рамках двухуровневой модели получено выражение для потенциала Гиббса аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ и определено положение линий полной потери термодинамической устойчивости обеих аморфных фаз. Построенная фазовая $T-P$ диаграмма представляет собой первый пример диаграммы с линией равновесия между различными аморфными полупроводниковыми фазами.

В случае аморфного GaSb-Ge экспериментальные результаты и модельные расчеты позволили построить $T-P$ диаграмму метастабильных равновесий между неупорядоченной полупроводниковой (sup) фазой, кристаллической фазой высокого давления (hpr) и металлической неупорядоченной (mir) фазой. Показано, что аморфизация фазы высокого давления при понижении давления термодинамически возможна при условиях определяемых линией равновесия $hpr \xrightarrow{\leftarrow} sup$, а не линией плавления hpr (линия равновесия $hpr \xrightarrow{\leftarrow} mir$)

экстраполированной от высоких температур, как предполагалось ранее в модели «холодного плавления».

Это позволило заключить, что исследованные аморфные материалы представляют, таким образом, метастабильные фазы, а не «замороженные» неравновесные промежуточные состояния. Процесс аморфизации фазы высокого давления определяется положением соответствующей линии метастабильного равновесия. Мы предполагаем, что обнаруженные особенности фазовых превращений с участием аморфной фазы будут наблюдаться и для других систем, в которых точка плавления фазы низкой плотности падает с давлением, например, Ge, Si, Cd-Sb.

В заключительной части диссертации кратко сформулированы основные результаты и выводы работы. Материалы диссертации опубликованы в 28 статьях, которые представлены отдельным списком в конце диссертации. Обзор и анализ основных результатов настоящей работы и литературных данных приведен в статьях под № 6, 11 и 22 из этого списка.

Глава 1. Экспериментальные методики

Главное место среди использованных в работе методик занимает метод термобарической закалки. Суть метода заключается в следующем: образец исследуемого материала выдерживается при определенных значениях давления и температуры в течение времени достаточного для достижения термодинамического равновесия в данных условиях, затем камеру высокого давления охлаждают жидким азотом до температуры ~ 100 К и давление в камере понижают до атмосферного при низкой температуре. Образцы извлекают из аппарата высокого давления и хранят в дьюарах с жидким азотом. Монтаж закаленных образцов во всех измерительных установках и сами измерения проводили при температуре не выше 100 К.

Время выдержки под давлением определялось экспериментально и составляло от нескольких часов до суток. Как показал наш опыт, закаленные состояния высокого давления сохраняли свои свойства (параметры кристаллической структуры, точка перехода в сверхпроводящее состояние и др.) в интервале температур $80 \div 100$ К неопределенно долгое время (не менее 1 года).

В соответствии закаленного состояния фазе высокого давления мы убеждались, проводя непосредственно под давлением измерения электрического сопротивления образцов при понижении давления в условиях низкой температуры. Были проведены также рентгеноструктурные исследования под давлением с использованием синхротронного излучения.

В целом метод термобарической закалки оказался более эффективным при исследовании фазовых равновесий под давлением в двойных и более сложных системах, чем непосредственные измерения под давлением. Применение этого метода позволило синтезировать массивные образцы фаз высокого давления а затем и аморфных сплавов, применять для исследования их структуры и процессов аморфизации и кристаллизации нейтронографию и сканирующую калориметрию и дилатометрию.

1.1 Аппаратура высокого давления

В качестве единицы измерения давления в работе использован Гигапаскаль (1 ГПа = 10^9 н/м² = 10 кбар). Исследования фазовых превращений при высоких давлениях проводились в гидростатических и квазигидростатических условиях.

1.1.1 ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ КАМЕРАХ

Для создания гидростатического давления была использована камера типа «поршень-цилиндр» с переменной механической поддержкой. Диаметр рабочего канала камеры составлял 16 мм. В качестве среды передающей давление была использована силиконовая жидкость ПЭС-3, которая позволяла производить кратковременный нагрев до 500-550°C, но ограничивала верхнее значение рабочего давления 2-2.5 ГПа. Давление создавалось путем перемещения стального штока в цилиндре и сжатия силиконовой жидкости с помощью двухплунжерного пресса. Максимальное усилие верхнего плунжера составляло 2.5 Мн, нижнего – 5.0 Мн. Нагревали образцы при помощи электропечи сопротивления из нихромовой проволоки.

В качестве датчика давления использовался микроманометр сопротивления, представляющий собой тороидальную катушку диаметром 7 мм из состаренной манганиновой проволоки. Электросопротивление манганиновой проволоки линейно увеличивалось с ростом давления до 2.5 ГПа, максимально достижимого в данной камере, и слабо зависело от температуры. Относительное изменение электросопротивления манганиновой проволоки при изменении давления на 1 ГПа было равно $K = 0.247$ ГПа⁻¹.

$$\text{Давление } P \text{ определялось по формуле: } P = \frac{R_1(P) - R_1(0)}{KR_0}$$

Здесь R_0 -сопротивление манганиновой катушки ($P = 1$ атм), $R_1(0)$, $R_1(P)$ -сопротивление манганина вместе с измерительными проводами при атмосферном давлении и давлении P соответственно. Абсолютная точность измерения давления составила ± 0.02 ГПа.

Для измерения давления в гидростатических условиях применяли манганиновые манометры электросопротивления, которые изготовляли в виде катушки ($R \approx 100 \text{ Ом}$) и градуировали по манганиновому манометру ВНИИФТРИ. Точность измерения давления уменьшалась от $\pm 0,015 \text{ ГПа}$ до $\pm 0,15 \text{ ГПа}$ при нагреве от 200 до 500°C .

Температура в камере высокого давления измерялась термопарой хромель–алюмель, расположенной в непосредственной близости от образца. Точность измерения температуры была не хуже $\pm 1.5^\circ\text{C}$. Нагревательным элементом служила тороидальная катушка, расположенная в рабочей камере. Образец вставлялся во внутреннюю полость, заполненную силиконом, с размерами $d = 7 \text{ мм}$, $l = 20 \text{ мм}$. Напряжение на катушку подводилось от регулировочного трансформатора, на первичную обмотку которого подавалось стабилизированное переменное напряжение около 40 В . Сопротивление нагревательного элемента составляло приблизительно 8 Ом . Для связи с внешней силовой установкой выводы нагревательного элемента подпаивались к конускам-электровводам.

Измерения электросопротивления проводились на образцах прямоугольного сечения $1.0 \times 1.5 \text{ мм}$ и длиной 7 мм двухконцевым методом. Для этого на концы образца припаивались медные провода. Так как температура кристаллизации аморфного сплава Zn-Sb при атмосферном давлении составляет около 170°C , то для того, чтобы сохранить образец в аморфном состоянии, применялась ультразвуковая пайка индием с температурой плавления $\approx 157^\circ\text{C}$. Припаянный образец на кронштейне помещался в открытую тефлоновую ампулу, которая вводилась внутрь печи. Электросопротивление регистрировалось цифровым омметром ЩЗ06-2.

1.1.2 ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИХ КАМЕРАХ

Для получения квазигидростатических давлений использовали традиционные аппараты высокого давления (АВД) типа «наковальни с лункой» (2,5-9,0 ГПа), разработанные в ИФВД РАН [43]. Контейнеры для этих АВД вытачивались из литографского камня (катлинит), а внутренне вставки изготавливались из тефлона (или пирофиллита – для проведения дифференциального термического анализа под давлением). В ячейках высокого давления был использован нагреватель типа «беличье колесо», что значительно упростило ввод электрических контактов и проводов термопар [44]. Типичная схема сборки ячейки высокого давления для АВД типа «наковальня с лункой» (диаметр лунки 23 мм) приведена на Рис. 1.

В квазигидростатических АВД давление определялось по нагрузочной характеристике; давление в ячейке – усилие пресса. Давление в ячейке при комнатной температуре определяли по фазовым превращениям, принятым в качестве реперов: $V_i I \rightarrow II$, $Tl I \rightarrow III$ по шкале давлений [45].

Нагрев измерительной ячейки осуществлялся путем подачи необходимого напряжения (до 1.5 В) на верхнюю и нижнюю плиты пресса, электрически изолированные от цилиндра и силовой рамы пресса. Ток проходил через пуансоны из твердого сплава, токовводы из нихрома, медные прокладки и нагревательные элементы, изготовленные из нихромовой проволоки. Теплоизолятор из тефлона служил для уменьшения отвода тепла через пуансоны. Медные прокладки вследствие высокой теплопроводности меди выравнивали поле температур в рабочем объеме сборки. Температура образца определялась термопарой хромель-алюмель расположенной в непосредственной близости от него с погрешностью $\pm 10^\circ\text{C}$. Влиянием давления на показания термопары мы пренебрегали.

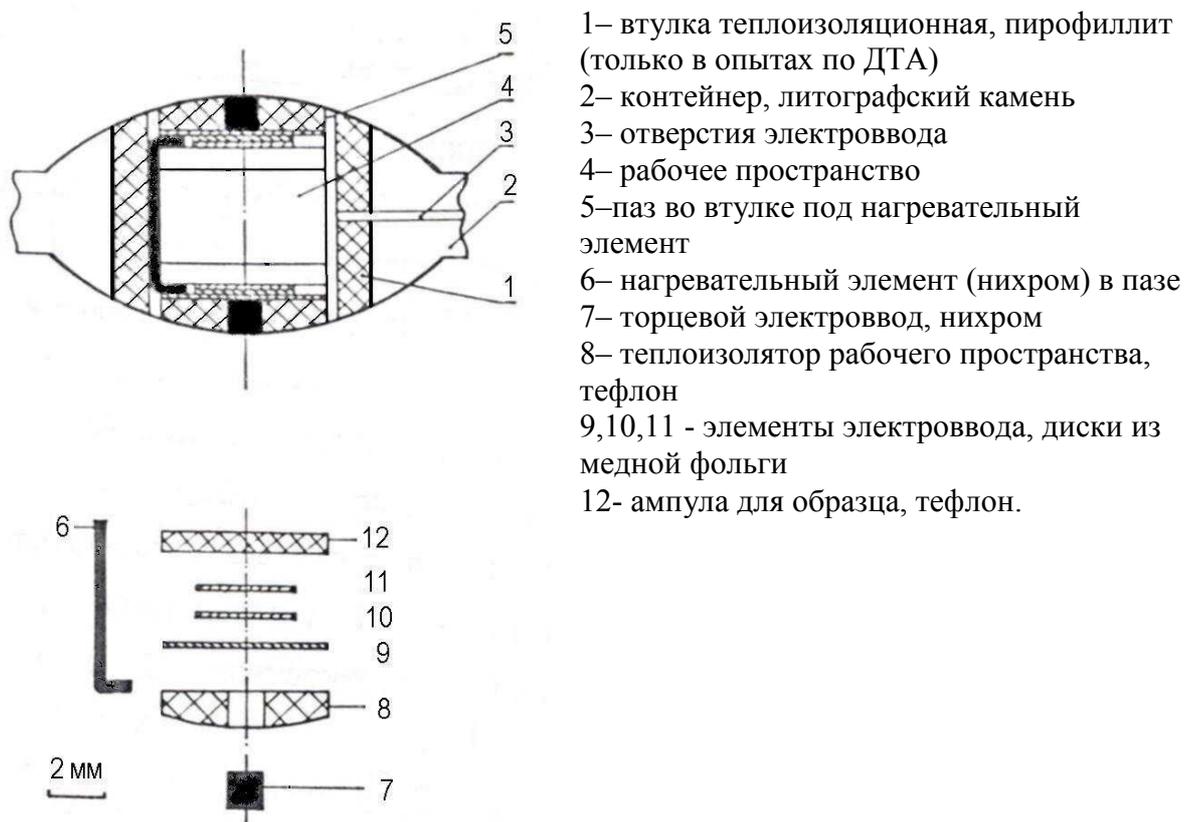


Рис. 1. Схема сборки ячейки камеры типа «наковальни с лункой».

Давление P в рабочей зоне камеры высокого давления определялось по давлению F масла в гидравлической системе пресса (то есть, практически, по усилию пресса) с помощью зависимостей $P(F)$, полученных для данной камеры в специальных «калибровочных» экспериментах. Калибровочную кривую $P(F)$ строили, определяя значения F , соответствующие давлениям полиморфных переходов в Tl , Vi и Sn , по положению аномалий на зависимостях электросопротивления при комнатной температуре. Значения давлений этих переходов тщательно и неоднократно определялись и считаются реперными для калибровки квазигидростатических камер: 3.67 ГПа для перехода Tl_{I-III} , 2.55 и 7.67 ГПа для переходов Vi_{I-II} и Vi_{III-V} и 9.4 ГПа для перехода Sn_{I-III} . Калибровка камеры по превращениям в Tl , Vi и Sn при комнатной температуре показала, что в пределах погрешности измерений (± 0.3 ГПа при $P < 7$ ГПа и ± 0.5 ГПа при $P > 7$ ГПа) зависимость $P(F \uparrow)$ линейна. Зависимость $P(F \downarrow)$, снятая в процессе понижения давления, является нелинейной.

Многokратные калибровочные эксперименты по точкам Кюри сплавов Fe–Pt, проведенные в [46] показали, что зависимость усилия $F\uparrow$ от усилия $F\downarrow$, соответствующих одному и тому же давлению в камере, обладает хорошей воспроизводимостью – разброс не выходит за пределы одного деления F . Это означает, что величину давления фазового перехода в данной камере можно определить с точностью $0.3\div 0.5$ ГПа, то его гистерезис – с точностью не хуже 0.15 ГПа.

Измерение электросопротивления проводилось по обычной четырехконтактной схеме на постоянном токе на образцах прямоугольного сечения $\approx 1\times 1$ мм и длиной ≈ 7 мм. Типичные конструкции ячеек высокого давления показаны на Рис. 1. Образец либо запрессовывался в таблетку из гексагонального нитрида бора и помещался в тефлоновую ампулу (в случае $Zn_{41}Sb_{59}$), либо непосредственно заглублялся в тефлоновую шайбу (в случае хрупкого Al-Ge). Подводимые провода из меди или платины располагались на образце в соответствии со схемой. Электросопротивление R регистрировалось цифровым омметром Щ306-2 при $R > 0.1$ Ом и потенциометром P-348 при $R < 0.1$ Ом.

Была сделана оценка роста давления в камере с повышением температуры при постоянном усилии прессы. В качестве репера давления при повышенной температуре был выбран фазовый переход в висмуте [47] (интервал температур составил $175\text{--}550^\circ\text{C}$). Температуру перехода при постоянном усилии прессы определяли методом дифференциального термического анализа. По известной температуре превращения находили давление в камере. Зная давление в камере при высокой и комнатной температуре, вычисляли величину поправки. Для камер типа «наковальня с лункой» с диаметром лунки 23 и 20 мм при нагреве на каждые 100°C давление возрастало на $0,13\div 0,15$ ГПа. Точность измерения давления составила ± 0.7 ГПа на верхнем пределе давления.

1.1.3 ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ДТА) ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Метод ДТА мы применяли для исследования фазовых превращений под давлением, сопровождающихся образованием расплава. В диапазоне давлений до 2,2 ГПа мы применяли гидростатическую камеру высокого давления с ячейкой ДТА, представленной на Рис. 2.

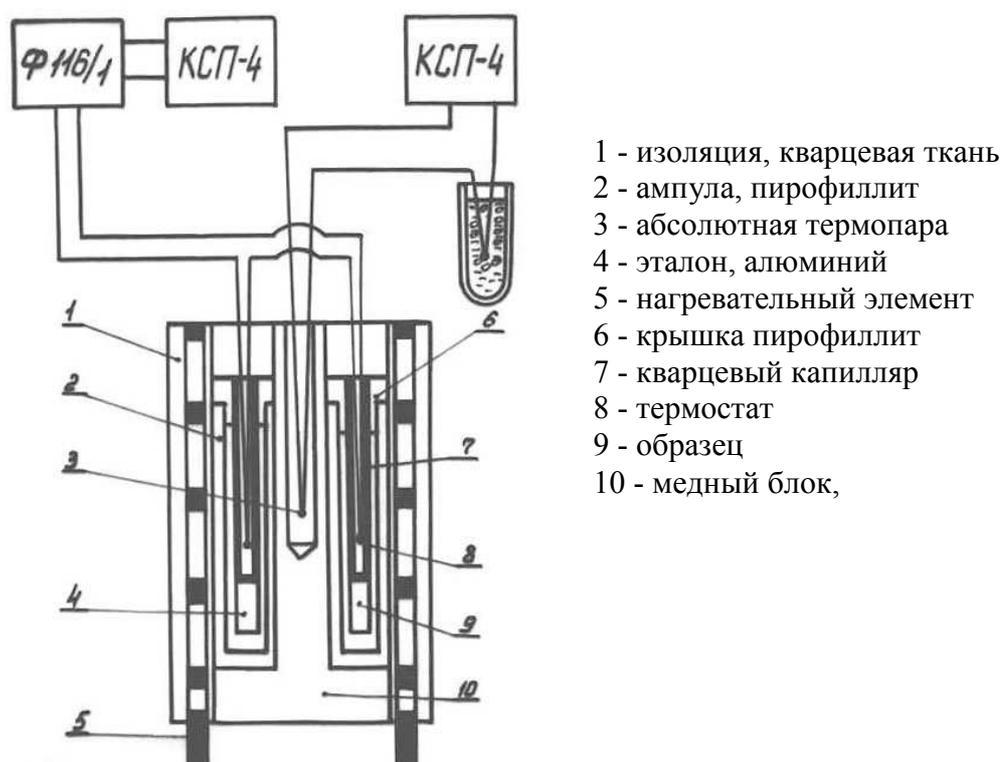
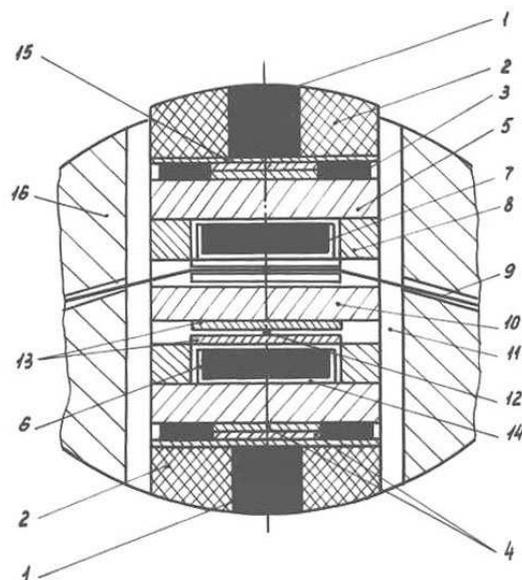


Рис. 2. Ячейка ДТА для гидростатической камеры.

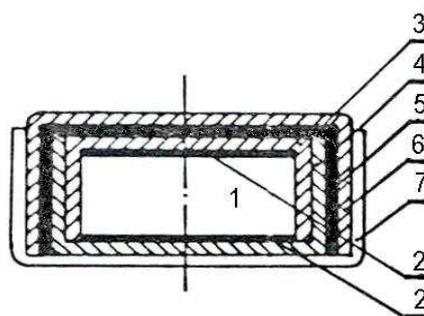
Реализация этой методики квазигидростатических условиях связана определенными экспериментальными трудностями, а именно: (а) удержание жидкого образца; (б) создание в рабочем объеме ячейки зоны с равномерным температурным полем в условиях сильного теплового контакта между деталями АД; (в) предотвращение фазовых превращений в материалах ячейки, создающих тепловые помехи.

Для диапазона давлений 2,5-9 ГПа использовалась камера типа «наковальни с лункой» с диаметром лунки 23 и 20 мм.



1 - токоввод, нихром; 2 - теплоизолятор, пирофиллит; 3 - нагревательный элемент, часть, см. Рис. 1, нихром; 4,15 - прокладка, медь; 5,10 - теплоизолирующие диски, пирофиллит; 6 - самоуплотняющаяся ампула, см. Рис. 4; 7 - эталон, алюминий; 8 - кольцо, пирофиллит; 9,12 - термодпары (хромель-алюмель); 11 - пазы для нагревательных элементов, нихром; 13 - прокладки (алюминий); 14 – образец; 16 - контейнер (катлинит)

Рис. 3. Ячейка ДТА для квазигидростатических камер.



1 - место для образца; 2 - прокладки, вольфрам; 3,4 - внутренние уплотняющиеся слои ампулы, тантал; 5 - запирающая прокладка, никель, свинец, алюминий; 6 - наружное уплотнение, тантал; 7 - пластичное уплотнение, алюминий, никель.

Рис. 4. Самоуплотняющаяся многослойная ампула.

Для этой камеры на базе описанной в работе [48] ячейки ДТА была разработана новая конструкция (см. Рис. 1). Теплоизолирующая втулка из талька или пирофиллита позволила расширить температурный диапазон до 600°C. Торцевые нихромовые нагреватели необходимы для создания однородного температурного поля в рабочей ячейке [49]

Как уже отмечалось, существенную проблему при использовании метода ДТА в квазигидростатике представляет предотвращение растекания жидкого образца. В работе [50] при исследовании легкоплавких В-элементов использовали самоуплотняющиеся ампулы из алюминия. В нашем случае, однако, алюминий в качестве материала для ампул не подходит, т.к. он будет реагировать с жидким образцом.

Мы разработали новую конструкцию ампул, состоявших из 3÷10 частей (см. Рис. 4). Материалом послужила фольга из Ta, Al, Ni, Pb. Внутренняя часть ампулы выполнялась из Ta, который не вступает с образцами в химическое взаимодействие. Для получения высокого качества поверхности торцы образцов прикрывали дисками из вольфрама толщиной 0,02-0,1 мм. Такие ампулы позволяли проводить до 20 циклов «плавление – затвердевание».

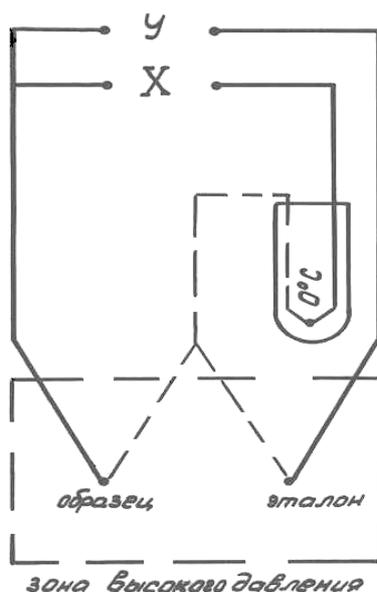


Рис. 5. Принципиальная схема электрических соединений для ДТА.

В ДТА экспериментах образцы сплавов имели форму цилиндра диаметром 3,8 мм и высотой 0,5-1,5 мм. Скорость нагрева задавалась в пределах 0,2-1 К/с. При аккуратной сборке ячейки ДТА (Рис. 2) разбаланс где между сигналами термопар (в отсутствие превращения) образца и эталона не превышал 0,5-1°С на 100°С нагрева в области температур до 500°С.

Для записи кривых ДТА была использована схема, приведенная на Рис. 5. Дифференциальный сигнал подавался на фотоусилитель Ф116/2, а с него на У-вход самописца Н-306. На Х-вход самописца подавался сигнал от абсолютной термопары Рис. 5.

1.2 Закалка фаз высокого давления

Для получения новых фаз, которые образовались при высоких давлениях, в метастабильном состоянии при атмосферном давлении, применяли метод закалки под давлением или термобарической закалки (см. [51] и Рис. 6).

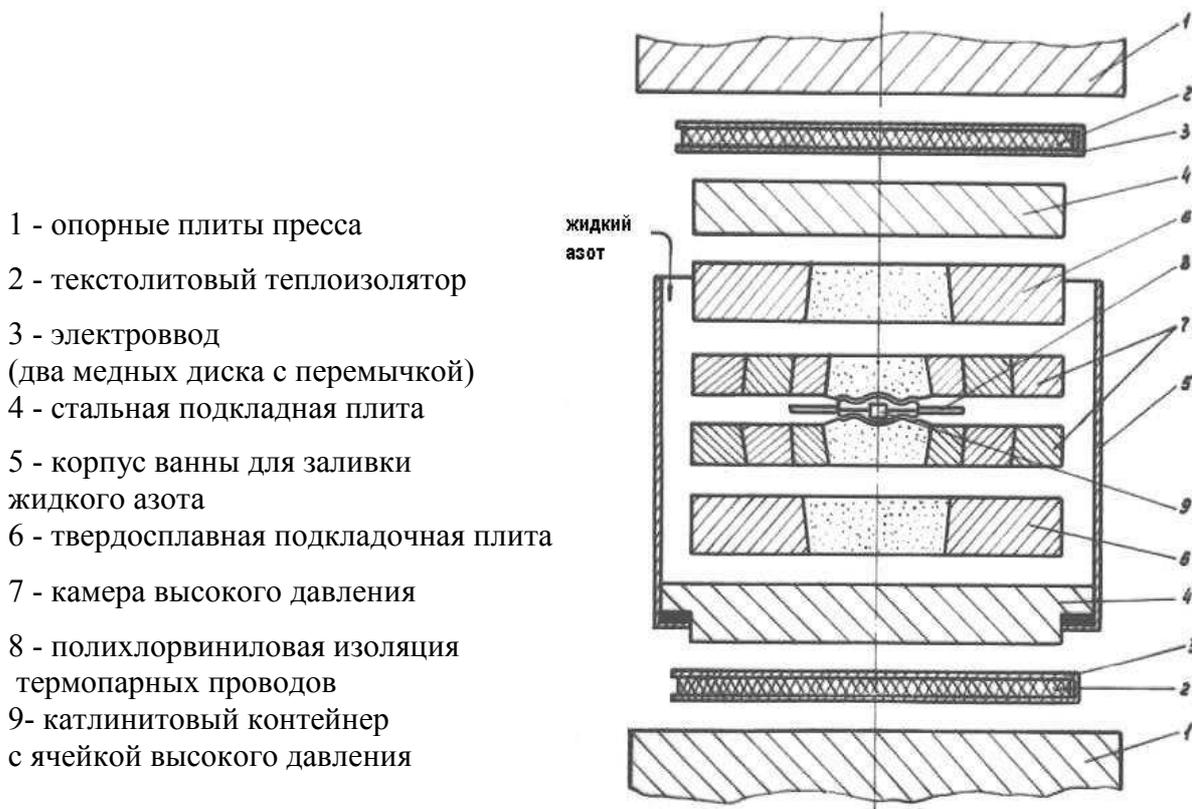


Рис. 6. Схема АВД типа "наковальни с лункой" для проведения закалки под давлением.

Этот метод заключался в том, что сплав после термобарической обработки подвергался резкому охлаждению под давлением до $T \approx 100\text{K}$, для этого образец сначала выдерживали при заданных P и T , в течение времени достаточного для установления фазового равновесия, а затем АД охлаждали жидким азотом, поддерживая температуру образца постоянной. После охлаждения АД до температуры $\sim 130\text{-}100\text{ K}$ (за время около 20 мин), выключали электронагреватель. Скорость охлаждения составляла $20\div 40\text{ K/с}$. Температура образца при этом быстро сравнивалась с температурой окружающих контейнер металлических частей АД. Разгрузку пресса, извлечение образцов из ячейки высокого давления и их хранение производили в жидком азоте. Параметры синтеза фаз высокого давления и получения аморфных образцов приведены в Таблица 1.

Таблица 1. Параметры синтеза фаз высокого давления и получения аморфных образцов.

Состав фазы высокого давления ат. %	Параметры синтеза ФВД			Получение аморфного состояния
	Давление ГПа	Температура °C	Время часы	Максимальная температура нагрева (°C) со скоростью (C/мин)
Zn ₄₁ Sb ₅₉ Zn ₄₃ Sb ₅₇	7.0	350°C	24 час	до 50°C; 20°C/мин
Cd ₄₃ Sb ₅₇	6.5	250°C	1,5 час	до 70°C; 0.5°C/мин
Ga _{1-x} Sb _x	7.0	250°C	24 час	до 50°C; 20°C/мин
(GaSb) _{1-x} Ge _x	7.5	250°C	24 час	до 130°C; 20°C/мин
Al ₃₂ Ge ₆₈	9.0	320°C	24 час	до 130°C; 20°C/мин

Для приготовления сплавов мы использовали компоненты чистотой не хуже 99,99%. Плавку сплавов Al–Ge вели в печи индукционного нагрева в аргоновой атмосфере с последующей закалкой в охлаждаемые водой медные

изложницы (для измельчения зерна исходного сплава). Сплавы Zn-Sb (Cd-Sb) Ga-Sb и GaSb-Ge выплавляли в вакуумированных (10 мм. рт. ст.) кварцевых ампулах с последующей закалкой ампул в воде. Затем исходные слитки измельчали в агатовой ступке и из полученного порошка прессовали таблетки необходимого диаметра и высоты. Этот прием позволял добиться измельчения зерна исходного сплава и уменьшить тем самым время синтеза фазы высокого давления. Таблетки помещали в камеру высокого давления и проводили синтез ФВД. Для приложения давления была использована квазигидростатическая камера типа «наковальня с лункой» («тороид»), а в качестве передающей давление среды применялся тефлон.

Фазовый состав и микроструктуру исходных сплавов контролировали рентгенографически и методами металлографии. Точность состава сплава не хуже 0,2 ат. %.

1.3 Рентгеноструктурный анализ, измерение температуры перехода в сверхпроводящее состояние и электросопротивления

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2,0 на CuK_α излучении. При изучении метастабильных фаз использовалась низкотемпературная приставка КРФ-2. Установка образцов в криостат обеспечивалась специальными держателями и устройством [52]. Дифракционные картины регистрировались фотометодом. Конструкция криостата позволяла вести ступенчатый отжиг образцов в интервале температур 100-300 К с шагом 20-50 К.

Измерение температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) проводили индукционным методом, основанном на эффекте Мейснера, с помощью термокомпенсированного моста переменного тока на частоте 1 КГц в поле напряженностью 80 А/м. Температура измерялась термопарой Cu-(Au+0,07 ат.% Fe). Исследуемый образец помещался в одну катушку

датчика. Вторая катушка, идентичная по своим параметрам с первой ($R_1=R_2$, $L_1= L_2$), использовалась для компенсации. Для повышения точности измерения T_c в первую катушку с образцом помещали эталоны (Tl, Sn, Pb, Nb). Загрузку образцов проводили без нагрева выше 77 К.

Электрическое сопротивление материала чувствительно к слабым изменениям микроструктуры и электронной подсистемы. Поэтому эта методика была использована для изучения начальных стадий превращений в фазах высокого давления. Измерения проводили на образцах прямоугольного сечения 1.6×1.8 мм длиной 7 мм. Сопротивление образца измеряли четырехконтактным методом (прижимные контакты из золотой проволоки) на переменном токе частотой 34 Гц. Образец в держателе монтировали в ванне с жидким азотом и затем помещали в криостат, температуру в котором можно было менять от 1,2 К до 300 К.

Температуру ниже 10 К измеряли угольным термометром сопротивления, откалиброванным по сверхпроводящим переходам в Al, In, Sn, Pb, Nb. В интервале температур 10÷300 К пользовались термопарой Cu-Fe/Cu.

1.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия и дилатометрия

Фазы высокого давления, исследованные в настоящей работе, имеют существенно более высокую плотность чем равновесные сплавы того же состава (объемный эффект превращения составляет $\sim 10\%$). Кроме того, распад ФВД сопровождается значительными тепловыми эффектами. Указанные причины и определили выбор этих двух методов для исследования кинетики аморфизации и кристаллизации ФВД, определения величин тепловых и объемных эффектов.

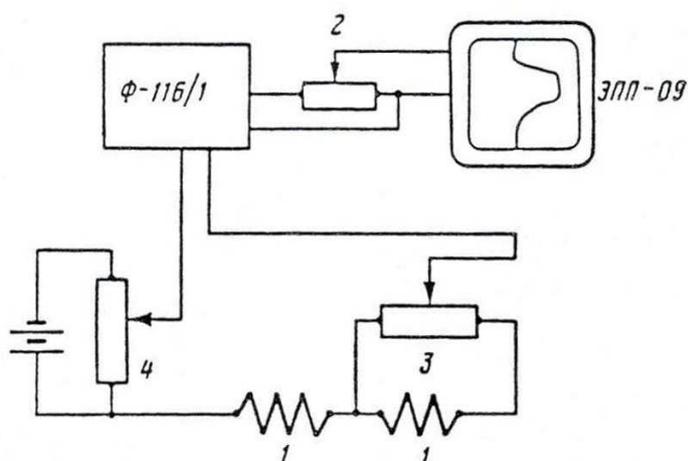
1.4.1 КАЛОРИМЕТРИЯ

Первая использованная в настоящей работе калориметрическая установка была разработана и изготовлена в Институте химической физики АН СССР. Конструкционные особенности таких калориметров и способы их изготовления описаны в работах [53, 54]. Тепловой контакт исследуемого образца с блоком калориметра осуществлялся через диатермическую оболочку (тонкостенный цилиндр из слюды). На оболочке смонтирована батарея дифференциальных термопар медь-константан (~200 штук). Один спай термопары имеет тепловой контакт с блоком калориметра, второй – с калориметрической кюветой, с образцом. Сама кювета цилиндрической формы (объемы 1 см^3) выполнена из красной меди. В калориметре применена дифференциальная схема измерений: сигналы двух одинаковых диатермических оболочек вычитаются друг из друга. Одна из ячеек является рабочей, вторая – эталоном для сравнения. При идентичности ячеек и отсутствии тепловыделения (поглощения) в образце сигнал дифференциальной термобатареи равен нулю. Обе ячейки располагаются в медном блоке. На этом блоке смонтирован константановый электрический нагреватель. В ячейки на скользящей посадке вставляются калориметрические кюветы. Блок калориметра крепится на тонкостенной трубке из нержавеющей стали, через которую выводятся все измерительные провода. Абсолютные измерения температуры проводят с помощью термопары, приклеенной к рабочей ячейке. Блок калориметра помещается в гелиевый или азотный криостат. Охлаждение измерительного блока производится путем испарения азота (или гелия) электрическим нагревателем. Рабочий диапазон температур установки $5 \div 350 \text{ К}$.

Измерительная схема приведена на Рис. 7. Сигнал с батареи термопар подается на фотоусилитель Ф116/1 и, после усиления, на самописец. С помощью шунтирующего магазина сопротивлений 2, можно менять чувствительность измерительной схемы на несколько порядков. Шунт 3 предназначен для выравнивания чувствительности ячеек. Калибровку

калориметра проводят по джоулеву теплу, выделяемому в калибровочном нагревателе. В экспериментах удавалось уверенно отличать сигнал от шумов при мощности тепловыделения 10^{-6} Вт. Инерционность калориметра при 80–300 К составляет 60-80 с [55].

Образец для калориметрического эксперимента представлял собой 3÷4 таблетки, полученные в отдельном цикле синтеза (см. п.2.4.). Помещали его в кювету при температуре жидкого азота. Масса образцов составила 2÷4 г, запись калориметрических кривых проводили при скорости нагрева 0,5 К/мин.



- 1 - батарея термопар
- 2 - шунтирующий магазин сопротивлений
- 3 - шунт для выравнивания чувствительности ячеек калориметра
- 4 – реостат

Рис. 7. Измерительная схема дифференциального калориметра.

В интервале температур 350-550 К мы применяли микрокалориметр ДСМ-2М производства Специального конструкторского бюро биологического приборостроения АН СССР (г. Пущино). В этом калориметре применяется та же дифференциальная схема, что и в описанном выше (в качестве термодатчиков служат платиновые термопары сопротивления, закрепленные на дне рабочей ампулы и ампулы сравнения). Калориметр был откалиброван по температуре и теплоте плавления индия и олова (ошибка в измерении температуры ± 1 К), максимальная чувствительность 10^{-4} Вт, инерционность

калориметра 60 с. Скорость нагрева варьировали в пределах 1-8 К/мин. масса образцов сплава составляла 50-100 мг. Фазовый состав образца в промежуточном состоянии определяли рентгенографически (для фиксации определенного состояния проводили закалку в калориметре со скоростью ~70 К/мин.

В дальнейшем для калориметрических измерений мы использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 7 производства фирмы Perkin-Elmer. В основу конструкции этого прибора положен принцип компенсации тепловых эффектов как способ определения их величины. В металлическом блоке (показан на Рис. 8, вид сверху) симметрично расположены два цилиндрических канала. В каждом канале установлены металлические подставки с печками-тигельками с изучаемым и инертным веществом (эталон). Под тигельками находятся два независимых электронагревателя, которые могут нагревать каждый из тиглей с задаваемой постоянной скоростью нагрева.

Два платиновых термометра сопротивления вмонтированы один в подставку с изучаемым веществом, другой – в подставку для эталона. Их назначение – совместно с нагревателями, при помощи соответствующей электронной системы автоматически поддерживать нулевую разницу температур между тиглями с образцом и эталоном.

При эндо/экзотермической реакции в образце нулевая температурная разница между тиглями обеспечивается путем подвода электроэнергии к образцу/эталону. Величина подводимой энергии может быть точно измерена, что позволяет определить и величину теплового эффекта в образце. Дополнительная калибровка температурных датчиков по точкам плавления *n*-гептана, индия, олова и цинка позволяла достигать точности в измерении температуры $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

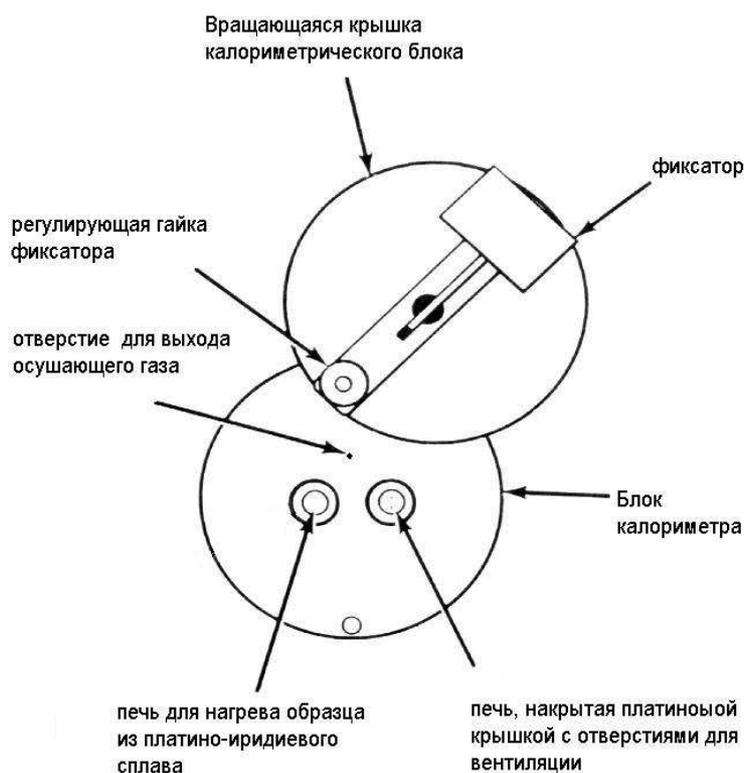


Рис. 8. Схема калориметрического блока DSC 7 (вид сверху).

Максимально достижимая точность в определении теплового эффекта при калибровке по теплоте плавления индия (согласно спецификации) составляла $\pm 0.1\%$.

Для выравнивания температурного поля в цилиндрических каналах их продували осушенным гелием или аргоном. Подробно теория калориметров DSC фирмы Perkin-Elmer обсуждается в работах [56, 57]. На нижнюю часть калориметрического блока навинчен массивный хладоключ, конец которого опущен в теплоизолированный резервуар. Заполняя резервуар жидким азотом, можно производить измерения в температурном интервале $-170\div 200^\circ\text{C}$. Заполнение резервуара раздробленным льдом позволяло измерять тепловые эффекты от комнатной температуры до 730°C .

Конструкция калориметрического блока давала возможность загружать в калориметр образцы закаленных фаз высокого давления без отогрева при температуре жидкого азота. Характерная масса образцов составляла $20\div 80$ мг. Калориметрические кривые записывали при скоростях нагрева 5 и $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

1.4.2 ДИЛАТОМЕТРИЯ

Изменение линейных размеров образца при аморфизации и кристаллизации ФВД в системе Cd–Sb мы исследовали с помощью дилатометра с индукционным датчиком смещения. Держатель образца и шток, опирающийся на образец, были изготовлены из кварцевого стекла. Смещение штока вызывает изменение коэффициента взаимной индукции катушек датчика. Сигнал от него подается на усилитель, а затем, через аналогово-цифровой преобразователь, на ЭВМ Искра 226. Температура измерялась термопарой хромель-алюмель, прижатой к поверхности образца (сигнал от термопары через цифровой вольтметр В7-34 также подавался на ЭВМ). Калибровку смещения проводили по набору стандартных металлических щупов.

Держатель со штоком и образцом помещали в канал печи прибора ПРТ-1000М (производство Экспериментального завода научного приборостроения АН СССР), который позволяет производить нагрев с постоянной скоростью (0,5; 2; 4 К/мин в настоящей работе). Образец высотой 3,5 мм монтировали в держателе при температуре 150 К. Надежную запись дилатометрической кривой удавалось производить с температуры выше 200 К. Смещения штока в интервале температур 150–200 К были незначительны и далее не учитывались.

В дальнейшем для дилатометрических измерений мы использовали более совершенный прибор, термомеханический анализатор ТМА7 производства фирмы Perkin-Elmer. Конструкция этого прибора принципиально не отличается от уже описанной. Важное преимущество этого дилатометра было в том, что вокруг печи с измерительным блоком можно было монтировать ванну для жидкого азота, а канал печи – продувать осушенным гелием или аргоном. Продувка газом уменьшала температурные градиенты и позволяла избежать конденсации атмосферной влаги в канале печи при работе ниже комнатной температуры.

1.5 Измерение электрической проводимости и термоэлектродвижущей силы аморфных полупроводников

Для электрических измерений таблетки аморфных сплавов (Zn–Sb, Ga–Sb и Al–Ge) разрезали на проволочной абразивной пиле (WS-20A) на пластинки размером $1 \times 1 \times 5$ мм³.

Измерения проводили по стандартной 4-концевой схеме на переменном токе. Для измерений электропроводности (σ) образцов, не подвергавшихся дополнительному отжигу (при $T \leq 300$ К), медные электроды диаметром 0.05 мм приклеивали к образцу с помощью пасты, содержащей серебро. Кроме этого были исследованы четыре образца аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$, которые отжигали при нескольких температурах в интервале 353–453 К в течение 30 мин при каждой температуре. Кристаллизации аморфного образца при такой термообработке не происходило, что контролировалось с помощью рентгеновского анализа. Электроды к таким образцам припаивали сплавом $In_{23}Bi_{77}$ с помощью ультразвукового паяльника. Зависимости $\sigma(T)$ на этих образцах снимали при $T \leq 350$ К.

Приклеенные электроды позволяли проводить надежные измерения проводимости на переменном токе при $\sigma \geq 10^{-8}$ (Ом см)⁻¹, а припаянные электроды при $\sigma \geq 10^{-9}$ (Ом см)⁻¹. Оба типа электродов давали возможность надежно измерять термоэдс и проводимость на переменном токе при $\sigma \geq 10^{-5}$ (Ом см)⁻¹. После каждого измерения образец подвергали рентгеновскому фазовому анализу при комнатной температуре для проверки возможной его кристаллизации.

1.6 Неупругое рассеяние нейтронов и нейтронная дифракция

Указанные в заглавии методы позволяют получить наиболее четкую и адекватным образом трактуемую информацию о динамических характеристиках и структуре исследуемого материала.

1.6.1 НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Эксперименты по НРН проводили на времяпролетном спектрометре SV 22 на пучке тепловых нейтронов реактора *DIDO* в Юлихе ФРГ [58] Энергия пучка падающих нейтронов составила 63 мэВ для сплавов Al–Ge и 36 мэВ для сплавов Zn–Sb, Cd–Sb. Все эксперименты проводили при температуре 120 К. Детекторы спектрометра перекрывали диапазон углов от 6.2 до 133°, что соответствует диапазону волновых векторов от 0.05 до 7.6 Å⁻¹. При обработке данных вводилась поправка на эффективность детекторов, и вычитался фон от пустого контейнера в криостате.

Чтобы избежать сильного поглощения нейтронов атомами кадмия мы использовали изотоп кадмия Cd¹¹¹ с низким сечением поглощения нейтронов. Так на длине волны 1.84 Å сечение поглощения составляет для обычного кадмия $\sigma_a=2520\pm 50$ барн, а для изотопа Cd¹¹¹ $\sigma_a=24\pm 3$ барн [59].

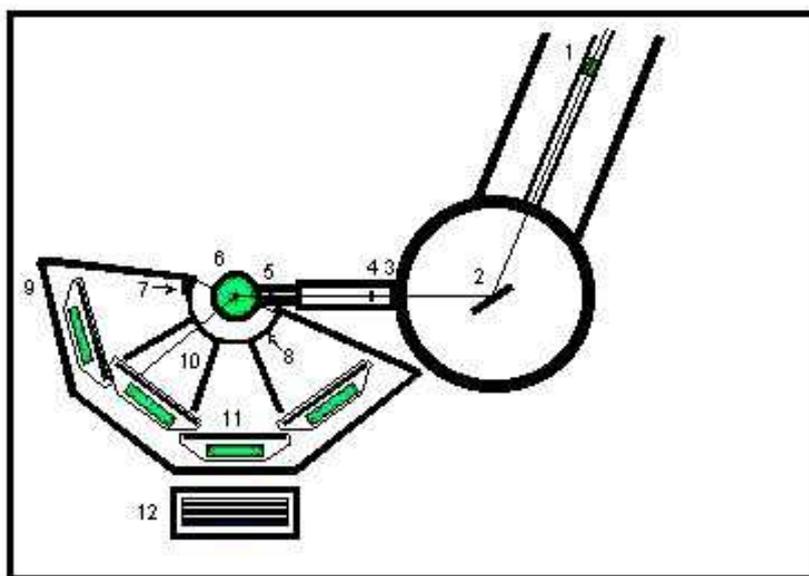
Образец сплава Cd₄₃Sb₅₇ состоял из 4 таблеток диаметром 12 мм и толщиной 2.5 мм, а сплава Zn₄₃Sb₅₇ из 16 таблеток диаметром 7 мм и толщиной 2.5 мм. Однофазное состояние таблеток после синтеза (см. п.2.4.) контролировалось рентгенографически и по измерению T_c (см. п.2.5).

1.6.2 НЕЙТРОНОГРАФИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ И ЗАКАЛЕННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Исследование структуры массивного аморфного сплава Zn₄₁Sb₅₉ проводили методом рассеяния нейтронов на дифрактометре для жидких и аморфных материалов SLAD в Студсвике (Studsвик) Швеция [60].

Схема дифрактометра SLAD представлена на Рис. 9. Пучок нейтронов из реактора R2 проходит через замедлитель (D₂O при комнатной температуре) и сапфировый фильтр (1) и попадает на вертикально фокусирующий монохроматор Cu[220], что позволяет получить длину волны 1.116 Å. Размер монохроматизированного пучка контролируется щелевым коллиматором (3), а величина потока падающих на образец нейтронов измеряется монитором (4, ³He детектор) окончательно размеры пучка определяются апертурой (5, нитрид

бора). При измерениях образец, помещенный в печь, криостат или, как в нашем случае, рефрижератор замкнутого цикла, находится внутри вакуумированного сосуда цилиндрической формы (6) с тонкими окнами из алюминия для прохождения падающего и дифрагированного пучка.



1. Сапфировый фильтр
2. Вертикальнофокусирующий монохроматор
3. Щелевой коллиматор
4. Монитор
5. Диафрагма пучка
6. Криостат
7. Стопор пучка
8. Радиальный коллиматор
9. Корпус детектора
10. Защита
11. Позиционно-чувствительный детектор (ПЧД)
12. Горизонтальная проекция ПЧД

Рис. 9. Схема дифрактометра SLAD.

Рассеянный образцом пучок нейтронов фиксируется позиционно-чувствительным детектором (11). Для уменьшения вклада в полезный сигнал рассеяния от окружающих образец деталей печи или криостата перед детектором установлен радиальный осциллирующий коллиматор (8). Корпус позиционно-чувствительного детектора (ПЧД) (9) поворачивается, что позволяет охватить в каждом эксперименте интервал углов $4^\circ < 2\theta < 135^\circ$.

Общая масса образца составляла 2.3 г. Образец помещали в ванадиевую цилиндрическую кассету диаметром 9.5 мм, столбик образца имел при этом высоту около 10 мм. Измерения проводили при 100 К в рефрижераторе с замкнутым циклом. Калибровку детектора проводили по образцу ванадия. Для вычитания фона дополнительно измеряли пустой контейнер в рефрижераторе в тех же условиях, что и образец. Окончательно величина структурного фактора получалась из экспериментальной дифракционной картины после введения

поправок с помощью пакета программ, разработанного в Студсвике. Более подробное описание конструкции прибора и его технических характеристик можно найти на интернет-странице лаборатории нейтронных исследований в Студсвике, <http://www.studsvik.uu.se/>.

Исследование структуры массивных аморфных сплавов $Al_{32}Ge_{68}$ и $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ проводилось на дифрактометре по времени пролета LAD импульсного источника нейтронов ISIS [61] (Rutherford Appleton Laboratory, U.K., <http://www.isis.rl.ac.uk/>). Схема дифрактометра представлена на Рис. 10. В отличие от дифрактометра SLAD на образец подается пучок нейтронов с длинами волн 0.25-6.5Å. Рассеянные образцом нейтроны фиксируются в интервале углов от 5° до 150°. Структурный фактор $S(Q)$ может быть измерен, таким образом, в широком интервале волновых векторов Q , 0.25-50Å⁻¹, что значительно повышает разрешение прибора в реальном пространстве.

Детекторы обратного рассеяния имеют высокое разрешение по волновому вектору, что особенно важно при выявлении кристаллических включений в аморфных материалах. Для понижения вклада в фон рассеяния от окружения образца (контейнер, окна, криостат, печь) детекторы снабжены дополнительными экранами.

Особенностью этой методики является возможность фиксировать дифракционную картину одновременно во всем доступном интервале волновых векторов. Образец исследуемого сплава помещали в цилиндрический ванадиевый контейнер с внутренним диаметром 8 мм. Времяпролетные спектры измеряли при 100 К в стандартном гелиевом криостате.

Проводили четыре эксперимента, с образцом в контейнере, с пустым контейнером, без образца и контейнера (измерение фона) и нормировочный эксперимент с использованием ванадиевого стержня диаметром 8 мм. Трансформацию времяпролетного спектра в структурный фактор $S(Q)$ выполняли с помощью пакета программ коррекции *ATLAS* [62, 63].

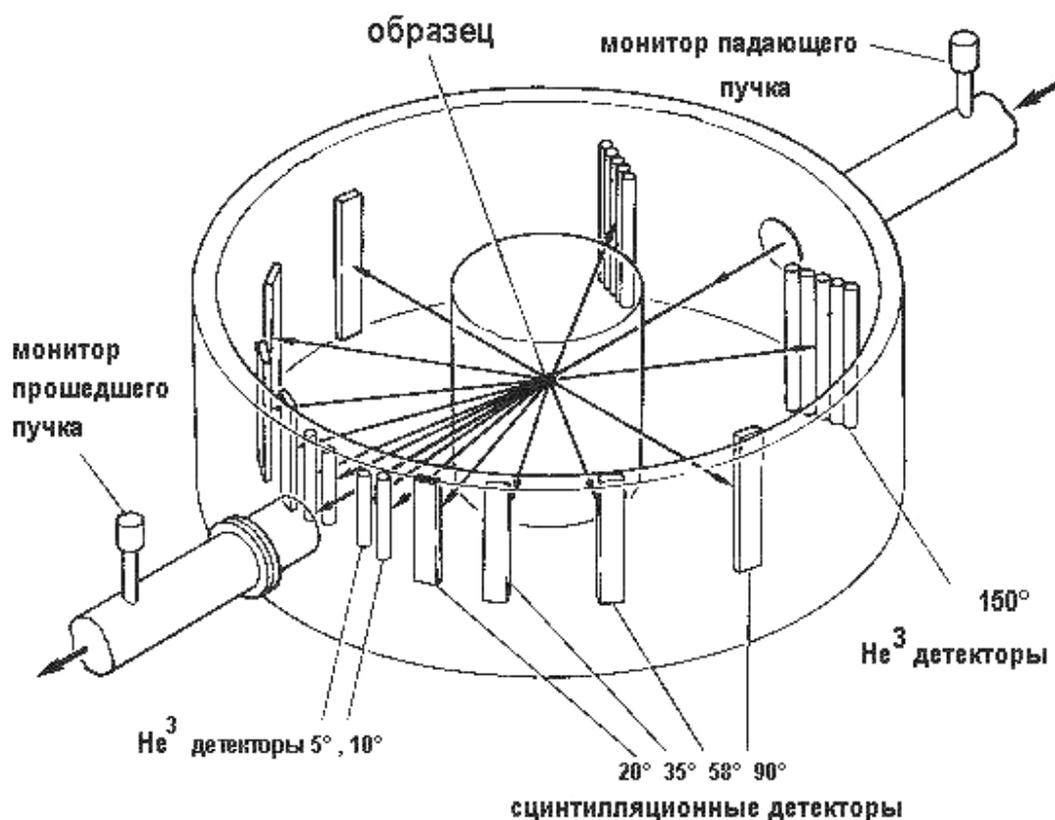


Рис. 10. Схема дифрактометра по времени пролета LAD.

Кристаллическая структура закаленных фаз высокого давления в системе Zn – Sb была исследована при атмосферном давлении методом дифракции нейтронов в интервале температур 100-300 К на установке D20 в институте Лауэ-Ланжевена, Гренобль, Франция (технические характеристики прибора представлены на <http://whisky.ill.fr/YellowBook/D20/>). В основе конструкции этого дифрактометра лежит метод угловой дисперсии при фиксации интенсивности рассеянных нейтронов, схема прибора во многом аналогична уже описанной схеме SLAD. Этот дифрактометр имеет существенно более высокое разрешение. Высокая интенсивность потока падающих нейтронов и чувствительность позиционно-чувствительных детекторов позволяет проводить исследования превращений в образце в реальном масштабе времени. В наших экспериментах использовались тепловые нейтроны с длиной волны $\lambda = 2.41 \text{ \AA}$.

1.7 Рентгеноструктурный анализ под высоким давлением

Для исследования структурных особенностей фазовых превращений в исходно аморфном сплаве $Zn_{41}Sb_{59}$ непосредственно под высоким давлением, был применен метод энергодисперсионной рентгеновской дифракции в аппарате высокого давления с алмазными наковальнями.

Измерения проводили на источнике синхротронного излучения DESY (Hamburg, Germany) DORIS III (энергия электронов составляла 4.45 ГэВ). Используемая нами установка была смонтирована на пучке F3 лаборатории HASYLAB. Ее схема представлена на Рис. 11 и Рис. 12 [64].

Пучок рентгеновских квантов по вакуумированному волноводу, через коллиматор (размер щели и коллиматора пучка не превышал 100 мкм), подводится к аппарату высокого давления, после дифракции на образце часть рассеянного пучка рентгеновских квантов, проходя через ионизационную камеру, попадает по волноводу на германиевый детектор, охлаждаемый жидким азотом.

С помощью коллиматора можно менять размер падающего пучка и избавляться, таким образом, от рассеяния на материале металлической прокладки, запирающей пространство между алмазными наковальнями. Ионизационная камера позволяет производить настройку на максимум полезного сигнала от образца.

Германиевый детектор измеряет интенсивность падающего излучения в интервале энергий 13÷70 кЭВ. Калибровка детектора производится по линиям характеристического излучения изотопа америция Am^{241} . Детектором фиксируются рентгеновские кванты, рассеянные под углом 2θ по отношению к направлению падающего пучка. Угол θ является константой каждого измерения, его величина определяется по дифрактограмме порошка золота в отдельном эксперименте.

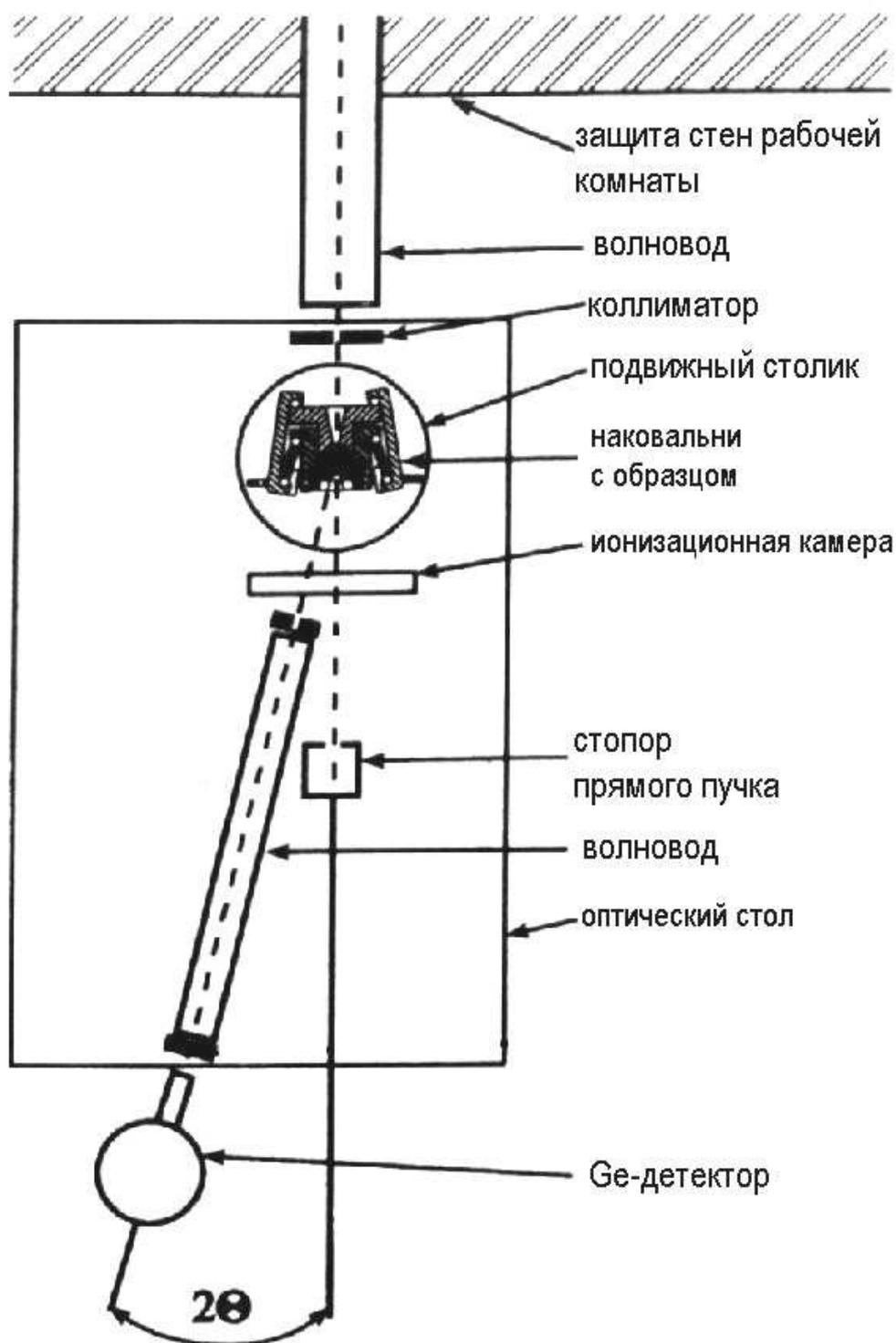


Рис. 11. Схема (вид сверху) установки для структурных исследований под давлением методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции в аппарате с алмазными наковальнями.

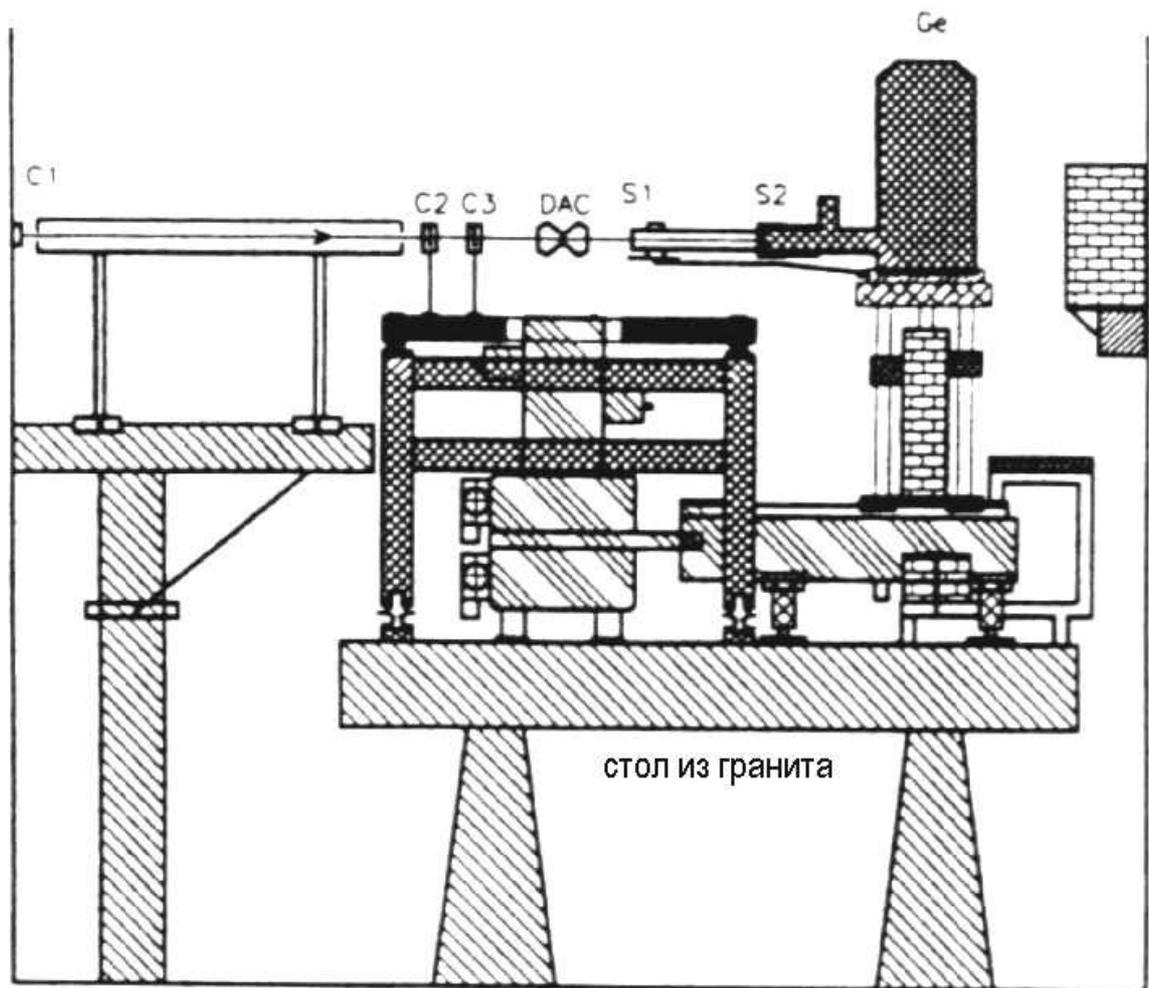


Рис. 12. Схема (вид сбоку) установки для структурных исследований под давлением методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции в аппарате с алмазными наковальнями.

Все оборудование смонтировано на массивном гранитном основании для уменьшения вибрации. Коллиматоры установлены на оптическом столе, а АД устанавливается независимо на подвижном столике. Столик с АД можно смещать в трех взаимоперпендикулярных направлениях с помощью системы дистанционного управления. Детектор смонтирован на плече гониометра. Плечо можно легко поворачивать и фиксировать в горизонтальной плоскости, используя систему воздушных подушек.

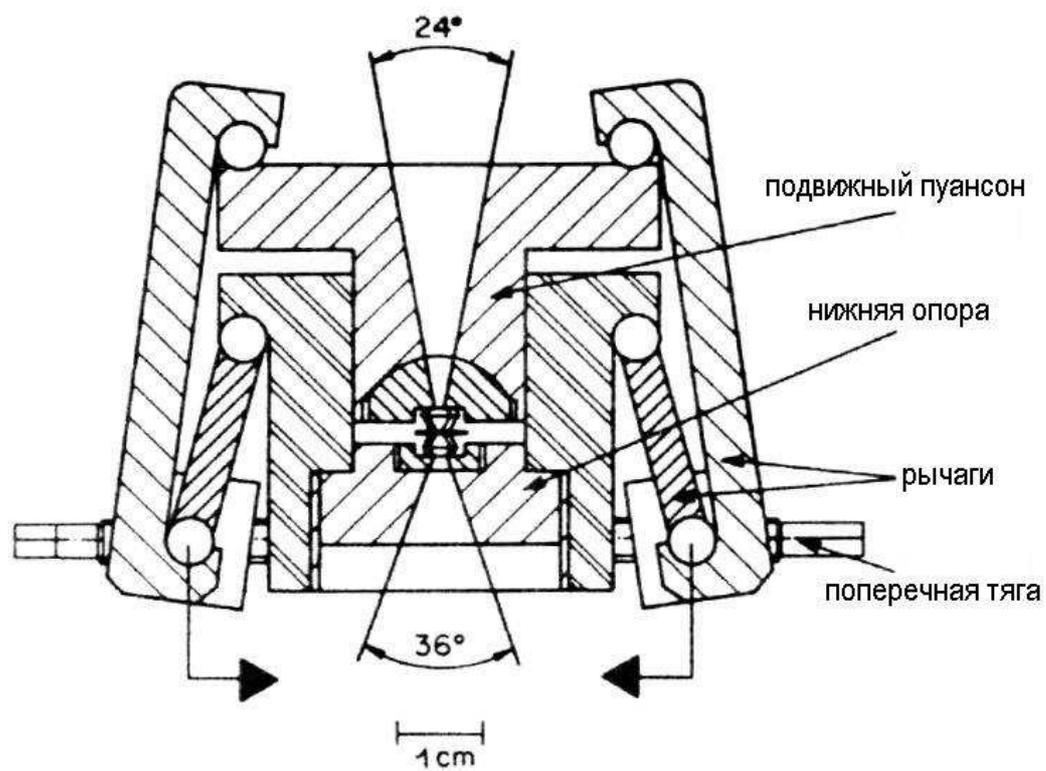


Рис. 13. Продольный разрез аппарата высокого давления с алмазными наковальнями.

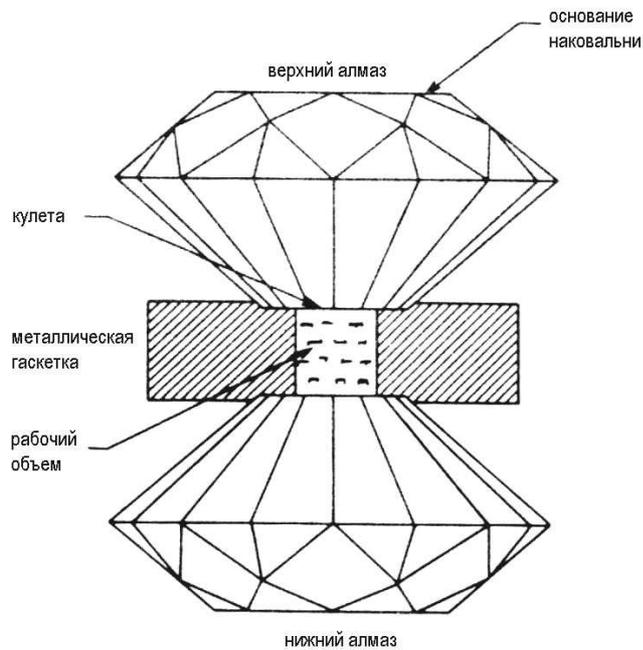


Рис. 14. Схема рабочего объема ячейки с алмазными наковальнями.

На Рис. 13 показан продольный разрез АД с алмазными наковальнями. Усилие создается при вращении поперечных тяг, и от рычагов передается к верхней наковальне через подвижный пуансон, который скользит в цилиндрическом канале корпуса АД. Соосность верхней и нижней наковален и параллельность их рабочих плоскостей (см. Рис. 14) обеспечивается наклоном и смещением опоры-полуцилиндра верхней наковальни.

Наковальни имели диаметр рабочей площадки 0.5 мм, что позволяло достигать давления в 30 ГПа. В качестве материала кольцевой прокладки (гasketки), запирающей рабочий объем наковален, служил никелевый сплав инконель, толщина гasketки составляла 60÷70 мкм, диаметр отверстия, 200 мкм. В качестве передающей давление было использовано белое минеральное масло. Давление в ячейке P (в ГПа) определяли по смещению R-люминесцентной линии рубина $\Delta\lambda$ (в нм) (Al_2O_3 допированного Cr^{3+}), используя следующее уравнение [65]:

$$P = 380.8 \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{694.2} + 1 \right)^5 - 1 \right]$$

Для этого вместе с образцом помещались несколько микрокристалликов рубина. Для изменения давления и его измерения на оптическом спектрометре алмазные наковальни снимали с синхротронного пучка и после этих процедур снова на нем юстировали.

Энергия E_{hkl} (в кэВ), при которой наблюдается рефлекс с межплоскостным расстоянием d_{hkl} (в Å), определяется уравнением Брэгга в несколько измененном виде:

$$E_{hkl} = \frac{hc}{2d_{hkl} \sin \Theta} = \frac{6.199}{d_{hkl} \sin \Theta}$$

где h – постоянная Планка

c – скорость света

θ – брэгговский угол (константа измерения; детектор фиксирует кванты, рассеянные под углом 2θ по отношению к направлению падающего пучка)

Для получения истинных интенсивностей дифракционного рефлекса необходимо введение следующих нормировочных коэффициентов, зависящих от энергии: (1) зависимость интенсивности падающего пучка от энергии, (2) эффективность счета детектора, (3) суммарный фактор поглощения в воздухе, алмазах наковален и образце. Проведя оценку общего нормировочного коэффициента по методикам, описанным в работах [66, 67], мы убедились, что его зависимость от энергии в интервале 13÷70 кэВ достаточно плавная. Поэтому изменения величины отношения интенсивностей рефлексов, близко расположенных по энергии, при введении такой поправки будет небольшим, и мы отказались в дальнейшем от расчета поправочных коэффициентов.

Глава 2. Твердофазная аморфизация закаленных фаз высокого давления

Как было показано уже в первых работах по твердофазной аморфизации при воздействии высокого давления, в чисто аморфное состояние переходили лишь однофазные образцы ФВД. Поэтому, прежде чем исследовать особенности самого процесса ТА, необходимо было определить условия, при которых образуются под давлением новые промежуточные фазы, и интервалы их гомогенности. Для сплавов цинка, кадмия и галлия с сурьмой были использованы литературные данные, и состав ФВД лишь уточнялся. Для систем Al–Ge и GaSb–Ge были проведены отдельные исследования. Методом дифференциального термического анализа в системе Al–Ge была измерена зависимость эвтектической температуры от давления. Обнаруженный на этой кривой излом позволил определить давление образования двух новых промежуточных фаз. Проводя термобарической закалку образцов разного состава, мы смогли ограничить концентрационные интервалы устойчивости этих фаз под давлением. Фазовый состав закаленных образцов определяли по данным рентгеновского анализа (фотометод). Изменение растворимости Ge в GaSb под давлением было также исследовано методом термобарической закалки. Для изучения структуры ФВД и аморфных образцов мы использовали нейтронографию (см. Главы 3 и 5).

Методами сканирующей калориметрии и дилатометрии были измерены тепловые и объемные эффекты аморфизации ФВД и последующей кристаллизации аморфных образцов, определены температурные интервалы этих превращений и интервалы стабильности аморфного состояния. Эти результаты были использованы затем при термодинамических расчетах диаграмм с участием аморфных фаз (см. Главу 5).

2.1 Система Zn-Sb.

2.1.1 ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СПЛАВОВ Zn-Sb ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Под действием высокого давления фазовая T - C диаграмма системы цинк-сурьма изменяется существенным образом. Исходные полупроводниковые соединения $ZnSb$, Zn_4Sb_3 , Zn_3Sb_2 становятся неустойчивыми и распадаются, при давлении $P \geq 6.3$ ГПа образуется новая металлическая δ -фаза [68, 69]. Используя метод «закалки под давлением» [70, 71], можно получить δ -фазу в метастабильном состоянии при атмосферном давлении и температуре жидкого азота [70]. Эта фаза имеет ромбически искаженную гексагональную структуру (параметры орторомбической псевдоячейки: $a=2.82$ Å, $b=3.25$ Å, $c=5.05$ Å при $T=90$ К), соответствует составу $\approx 55\div 60$ ат.% Sb и является сверхпроводником с критической температурой $T_c=6.7$ К [69]. При медленном нагреве до комнатной температуры закаленная δ -фаза спонтанно переходит в аморфное состояние, которое неопределенно долго (больше года) устойчиво при комнатной температуре. Переход аморфных сплавов в исходное равновесное кристаллическое состояние происходит после 2-часового отжига при $T \geq 480$ К [69].

Для калориметрических измерений были выбраны сплавы двух составов: $Zn_{50}Sb_{50}$ и $Zn_{43}Sb_{57}$. Первый сплав однофазен при нормальных условиях и является полупроводником со сложной орторомбической структурой [72], а второй сплав переходит в однофазное состояние при высоком давлении (δ -фаза).

2.1.2 ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ ЗАКАЛЕННОЙ δ - ФАЗЫ

Аморфизация. Калориметрические кривые нагрева «закаленных» сплавов $Zn_{50}Sb_{50}$, $Zn_{43}Sb_{57}$ приведены на Рис. 15 [73]. Интегральные величины тепловых эффектов превращений даны в Таблица 2 [73]. Из Рис. 15 видно, что в температурном интервале $170\div 290$ К наблюдается тепловыделение,

сопровожающее процесс аморфизации, который, согласно данным рентгеновского фазового анализа, происходит в этом температурном интервале.

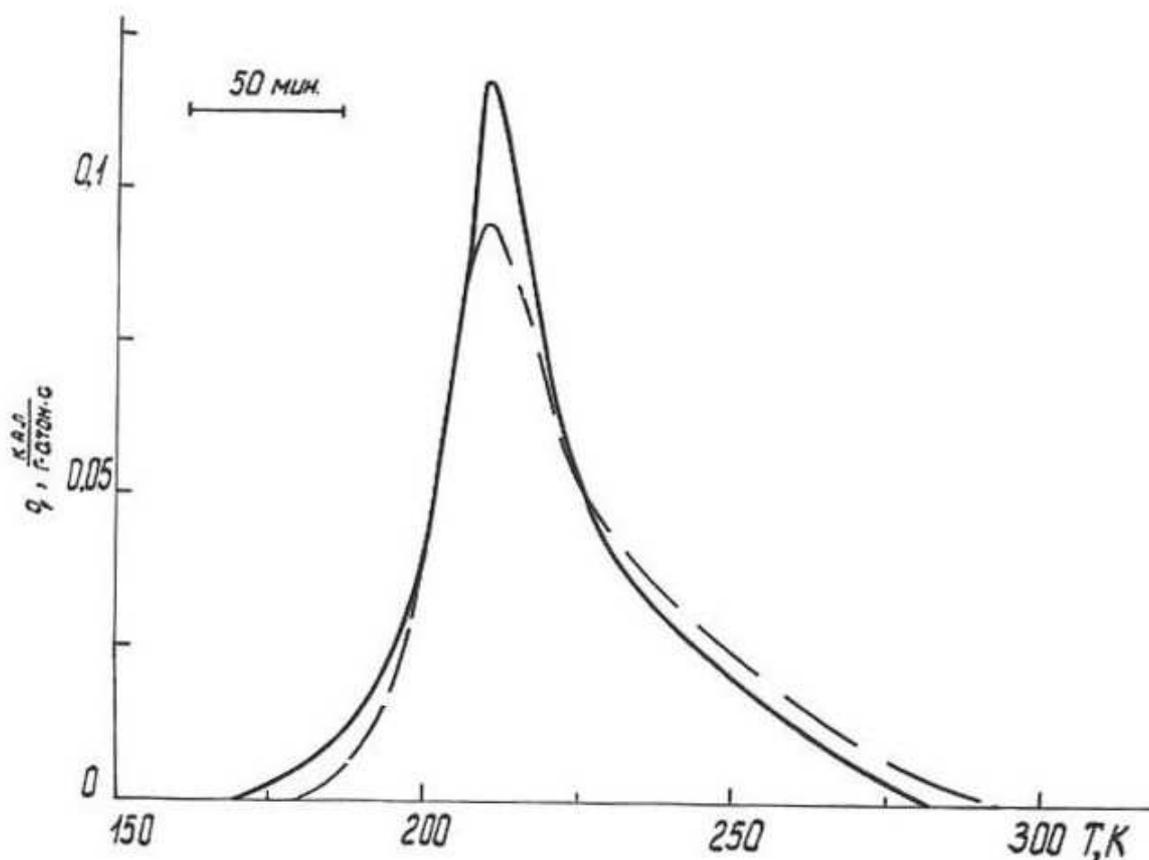


Рис. 15. Зависимость мощности тепловыделения от температуры при нагреве закаленных сплавов $Zn_{43}Sb_{57}$ (—) и $Zn_{50}Sb_{50}$ (----).

Кристаллизация. Аморфные образцы кристаллизуются с заметной скоростью лишь при температурах свыше 420 К (Рис. 16 и Таблица 2). Обращает на себя внимание наличие двух максимумов на кривой кристаллизации сплава $Zn_{43}Sb_{57}$. Были проведены промежуточные закалки (температура закалки указана стрелкой на Рис. 16, скорость охлаждения при закалке была равна $60 \div 70$ К/мин).

На рентгенограммах закаленных образцов присутствуют линии равновесной фазы $ZnSb$, однако, нет линий избыточной сурьмы. Можно предположить, что сначала происходит кристаллизация фазы $ZnSb$. Избыточная

сурьма при этом находится в аморфном состоянии и кристаллизуется при более высокой температуре.

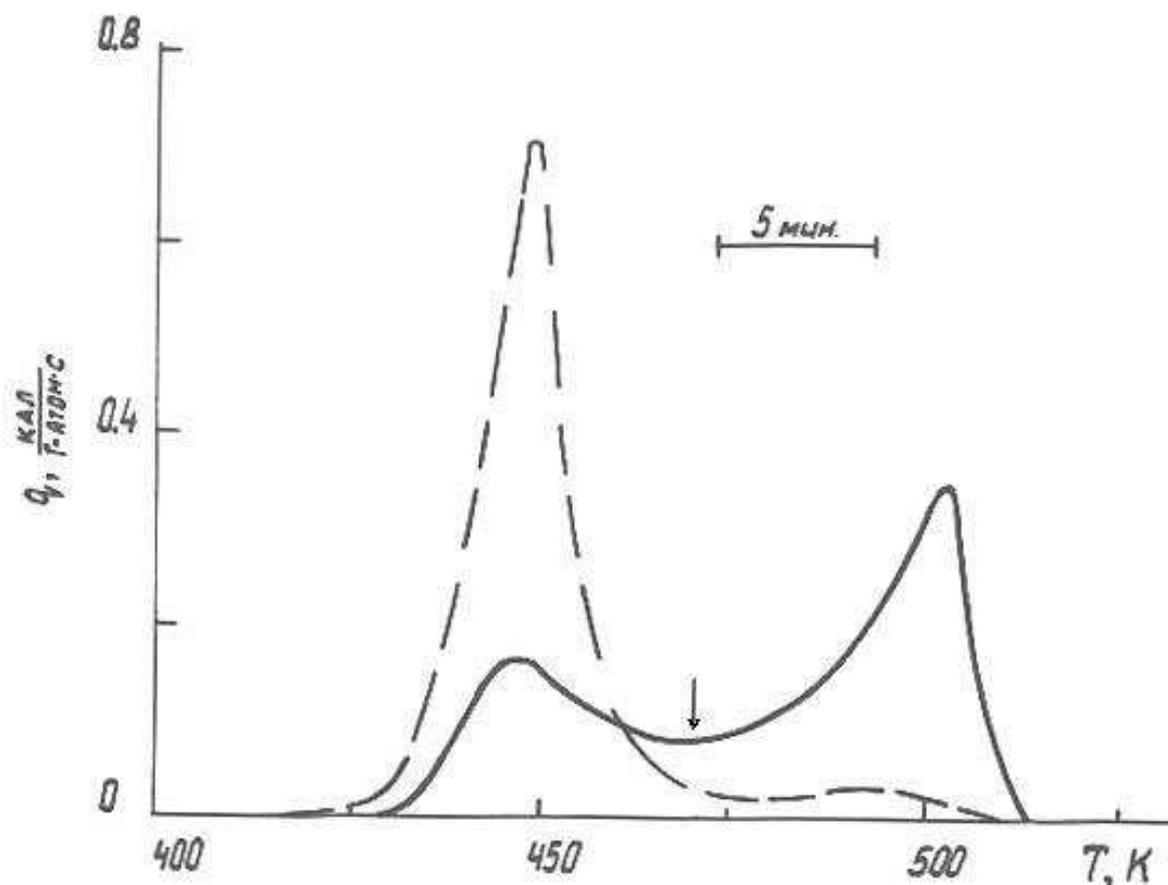


Рис. 16. Зависимость мощности тепловыделения от температуры при нагреве аморфных сплавов $Zn_{43}Sb_{57}$ (—) и $Zn_{50}Sb_{50}$ (----).

Таблица 2. Тепловые эффекты закаленных сплавов цинк–сурьма

Состав сплава, ат. %	Тепловой эффект аморфизации, кДж/моль	Тепловой эффект кристаллизации, кДж/моль
$Zn_{50}Sb_{50}$	1.8 ± 0.2	5.9 ± 0.6
$Zn_{43}Sb_{57}$	1.9 ± 0.2	6.7 ± 0.6

Итак, процесс аморфизации метастабильной δ -фазы высокого давления состава $Zn_{43}Sb_{57}$ начинается при весьма низкой температуре, ~ 175 К (Рис. 15) Это позволяет предположить, что процесс спонтанной аморфизации не контролируется объемной диффузией. Довольно высокая термическая

устойчивость аморфного состояния (вплоть до температуры ~ 420 К) определяется тем, что для кристаллизации сплавов обоих составов в равновесное состояние необходимо диффузионное перераспределение компонентов. Так, в сплаве состава $Zn_{43}Sb_{57}$ при переходе в равновесное двухфазное состояние $ZnSb+Sb$ должна выделяться избыточная сурьма, а сплав $Zn_{50}Sb_{50}$, наоборот, из метастабильного двухфазного состояния с избыточным цинком должен перейти в однофазное стехиометрическое соединение $ZnSb$.

Важно отметить, что при аморфизации δ -фазы идет выделение тепла (Таблица 2), причем величина теплового эффекта сравнима с теплотами плавления компонентов. Значительный тепловой эффект процесса аморфизации можно объяснить тем, что при этом происходит изменение типа межатомной связи: δ -фаза – металл, а образовавшееся из нее аморфное вещество является полупроводником [70]. Поэтому выделяющееся при образовании ковалентных связей тепло компенсирует затраты энергии на разрушение металлической решетки δ -фазы. Был проведен нейтронографический анализ полученных аморфных образцов. Присутствие на нейтронограммах дополнительных рефлексов металлического цинка (отражение (101) г.п.у. структуры) указывало на то, что состав δ -фазы сдвинут в богатую сурьмой область составов [74].

Для получения свободных от кристаллических включений аморфных образцов были выплавлены сплавы в интервале составов $55 \div 65$ ат. % Sb с шагом в 1 ат. % Sb. Образцы этих сплавов подвергались описанной выше термобарической обработке. Для получения аморфного состояния закаленные образцы сплавов нагревали до комнатной температуры при атмосферном давлении. Аморфизованные образцы подвергали рентгеновскому анализу (ДРОН–2.0, $Cu K_{\alpha}$ -излучение, фотометод). На рентгенограммах сплавов, содержащих менее 58 ат. % Sb, присутствовали рефлексы цинка, а для сплавов с содержанием сурьмы более 61 ат. % фиксировались отражения сурьмы. В дальнейших экспериментах мы использовали сплав состава $Zn_{41}Sb_{59}$. Отсутствие кристаллических включений в аморфном сплаве этого состава было

подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии и нейтронографии (см. подробнее Главу 3).

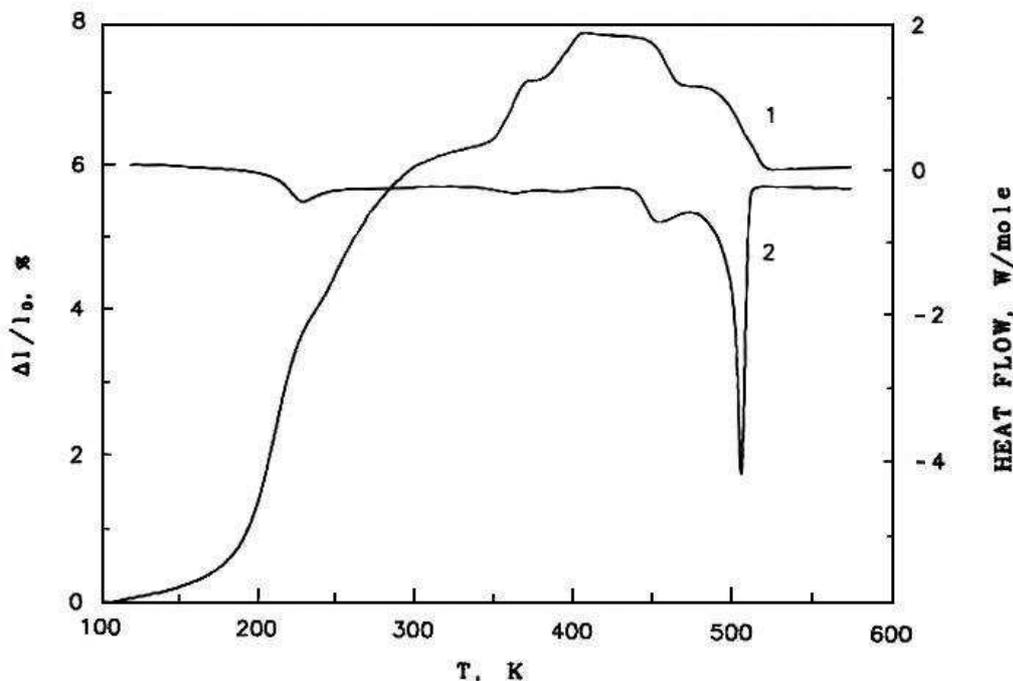


Рис. 17. Тепловой поток (кривая 1) и относительное удлинение $\Delta l/l_0$ (кривая 2) при нагреве закаленных образцов δ -фазы $Zn_{41}Sb_{59}$ со скоростью 5 К/мин.

На Рис. 17 представлены характерные зависимости теплового потока и относительного удлинения образца δ -фазы $Zn_{41}Sb_{59}$ записанные в температурном интервале 110÷573 К, что включает в себя интервалы процессов аморфизации и кристаллизации. Скорость нагрева составила 5 К/мин. Величины тепловых и объемных эффектов определены в [75], Таблица 3.

Как видно из Рис. 17, кривая 1, все процессы, протекающие в образце при температурах ниже 520 К являются экзотермическими, и поэтому могут быть вызваны только переходом термодинамически неравновесных состояний образца в более равновесные. Позиции пиков на кривой теплового потока близки к положению наиболее крутых участков на кривой изменения длины образца (кривая 2). Мы предполагаем, что обе зависимости отражают одни и те же процессы. Процессы тепловыделения весьма растянуты по температуре, Таблица 3. Величину теплового эффекта определяли по площади между

кривой 1 и прямой линией, соединяющей точки на кривой 1, которые соответствуют границам каждого температурного интервала. Величины $\Delta l/l_0$, определяли для тех же температурных интервалов, Таблица 3.

Рентгеновский анализ образцов, полученных при нагреве δ -фазы от 110 К до 300, 413 и 573 К с той же скоростью 5 К/мин, показал, что первые два образца являются аморфными, а последний состоит из смеси кристаллических фаз ZnSb и сурьмы. Таким образом, крайний левый пик на кривой 1 следует отнести к аморфизации δ -фазы, а два правых пика соответствуют кристаллизации аморфной фазы. Величина теплового эффекта и ширина левого пика практически совпадают с соответствующими величинами в работе [73], положение пика сдвинуто в сторону более высоких температур, что может быть отнесено за счет увеличения скорости нагрева (сравни 0.5 К/мин в работе [73] и 5 К/мин в [75]). Параметры правых пиков весьма близки к таковым для пика кристаллизации в [73].

Таблица 3. Тепловыделение Q , линейное $\Delta l/l_0$ и $\Delta V/V_0$ объемное расширение, измеренные при нагреве δ -фазы в системе Zn–Sb.

	Положение пика ДСК (К)	ΔQ (кДж/моль)	$\Delta l/l_0$ (%)	$\Delta V/V_0$ (%)	Температурный интервал (К)	Скорость нагрева (К/мин)
Zn ₄₁ Sb ₅₉	228	2.0	6.3	20	110–326	5
	364	0.5	1.5	5	326–425	5
	393					
Zn ₄₃ Sb ₅₇	453	6.6	-1.8	-6	425-530	5
	506					
Zn ₄₃ Sb ₅₇ [73]	210	1.9	–	–	170–290	0.5
	447	6.7	–	–	420–510	4
	505					

Величины $\Delta V/V_0$ рассчитаны в изотропном приближении.

Что же касается двух новых пиков на кривой 1 в интервале 324÷425 К, где образец остается аморфным, то они свидетельствуют об изменении аморфного

состояния. Поведение кривой 2 указывает на то, что эти превращения можно связать с переходом между состояниями с различным удельным объемом.

Если нагрев образца прекратить при $T_a=300$ К или 420 К и охладить его до 100 К, то при повторном нагреве при $T < T_a$ на $l(T)$ и ДСК кривых никаких аномалий наблюдаться не будет. Поэтому процессы происходящие при первом нагреве образцов δ -фазы представляют собой необратимые превращения, происходящие в исходной метастабильной δ -фазе и затем в аморфном веществе.

2.1.3 РЕЗИСТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА АМОРФИЗАЦИИ δ -ФАЗЫ

Промежуточная аморфная (a) фаза Zn–Sb обладает проводимостью полупроводникового типа. Это дает возможность при помощи медленного дозированного нагрева в интервале температур $77 \div 300$ К постепенно переводить образец из металлического в полупроводниковое состояние. Мы предприняли изучение электрических свойств постепенно изменяемого таким образом образца, контролируя при помощи рентгеновского анализа его структурное состояние.

Рядом с образцом для измерения электросопротивления укрепляли образец «свидетель» того же состава, который таким образом подвергался той же термообработке. Рентгенографический анализ образца «свидетеля» проводили при $T=100$ К фотометодом с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения. Количество δ -фазы оценивали по изменению интенсивности ее линий, используя в качестве репера интенсивности порошок никеля. В обеих методиках образцы монтировали в держателях при азотной температуре.

Температурная зависимость электросопротивления $\rho_{\delta}(T)$ исходного образца δ -фазы представлена на Рис. 18 кривой 1. Абсолютное значение удельного сопротивления при 77 К составляло около 50 мкОм см [76]. Кривая $\rho_{\delta}(T)$ воспроизводится с точностью 10^{-4} при многократном циклировании по температуре в интервале температур от 2 К до 105 К (сверхпроводящий

переход в увеличенном масштабе представлен правой кривой на Рис. 19). Выход за интервал обратимых изменений сопротивления приводил к необратимому росту сопротивления, зависевшему как от времени нагрева, так и от температуры. Например, для перехода к кривой 2 понадобился нагрев до 120 К в течение 5 мин. После очередного дозированного нагрева образец быстро охлаждали до гелиевой температуры и он был готов к следующему циклу измерений. Обратимый интервал изменения сопротивления постепенно расширялся, сначала быстро, потом медленней, на кривой 11 – до 165 К.

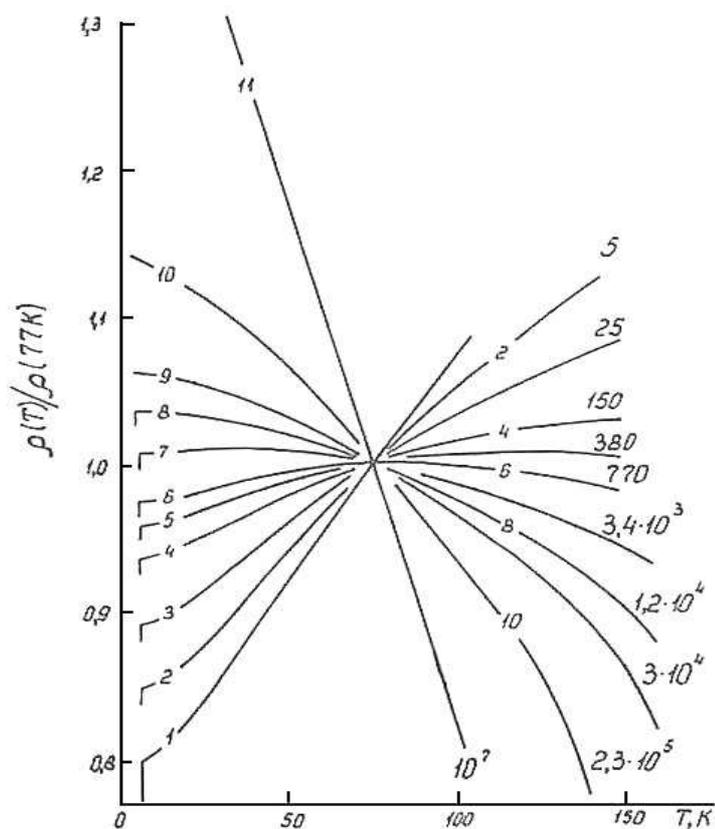


Рис. 18. Температурные зависимости электросопротивления образца на различных стадиях аморфизации. Справа около кривых указаны отношения сопротивлений R/R_0 при $T = 77$ К в текущем и в начальном состояниях образца.

Кривые 1-4 демонстрируют металлический ход сопротивления во всем интервале температур; при этом 100-кратное увеличение сопротивления сопровождается уменьшением критической температуры T_c всего на $5 \div 6\%$. Затем на кривой $\rho(T)$ появляется максимум, который постепенно смещается в сторону низких температур (кривые 5-8), а начало сверхпроводящего перехода

перестает смещаться по температуре, но переход сначала уширяется, а затем становится неполным: сопротивление не падает до нуля (см. Рис. 19).

Вдоль кривых 9-11 уже везде $\partial\rho/\partial T < 0$. Важно подчеркнуть, что кривая 11 соответствует еще далеко не последней стадии аморфизации образца: из рентгеновских измерений следует, что образец содержит еще около 50% металлической δ -фазы.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать некоторые выводы о характере процесса аморфизации на его начальных стадиях. Можно предположить, что при отжиге образец остается микроскопически однородным, а число свободных носителей уменьшается за счет их попадания в глубокие ловушки и образования случайно направленных ковалентных связей в металлической решетке фазы высокого давления, но тогда рост сопротивления образца неминуемо сопровождался бы значительными изменениями T_c . Противоречит предположению о гомогенности превращения и тот факт, что полуширина линий δ -фазы на дебаеграммах не изменяется существенно на начальных стадиях аморфизации.

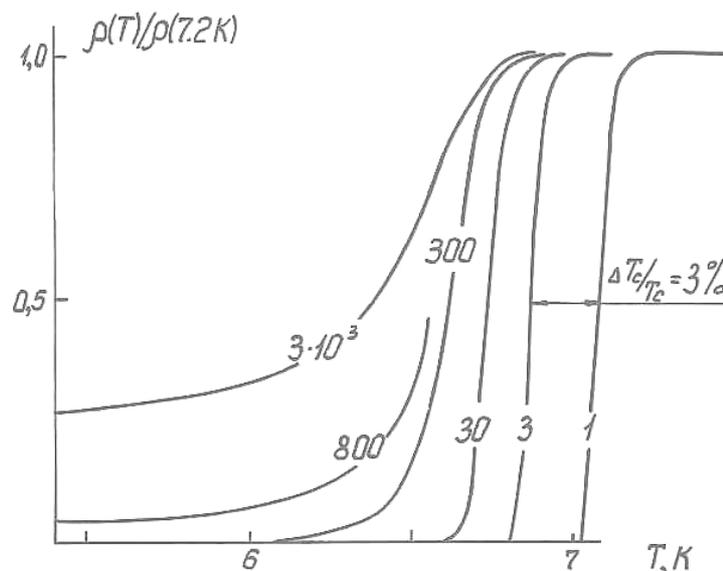


Рис. 19. Сверхпроводящий переход на различных стадиях аморфизации, кривых указаны отношения сопротивлений R/R_0 .

Не согласуется с экспериментом также и противоположная «предельная» модель, в которой рост a -фазы происходит из случайных, хаотически расположенных зародышей. Тогда, в соответствии с теорией перколяции [77], переход в диэлектрическое a -состояние должен происходить при пороговом значении доли δ -фазы $x_c = 0.15 \div 0.20$. Из относительного увеличения сопротивления ρ по сравнению с исходным ρ_δ , в зависимости от доли δ -фазы x можно определить близость к порогу. Воспользовавшись формулой для $\rho(x)$ вблизи перколяционного порога,

$$\rho(x)/\rho_\delta \approx 0.3(x-x_c)^{-1.6}$$

получим, что в этой модели для кривых 3-6 расстояние до порога $x-x_c$, равно соответственно 0.07; 0.02; 0.01 и 0.007. Кажется невероятным, чтобы при помощи сравнительно несложной термообработки удавалось контролируемым образом менять состояние столь близко от порога протекания. Кроме того, данные на Рис. 20 указывают на гораздо большее, чем x_c , количество исходной δ -фазы в этих состояниях образца.

Экспериментальные результаты можно объяснить, если предположить, что a -фаза возникает и растет на поверхности образца и по границам кристаллических зерен внутри него, постепенно обволакивая их тонкой пленкой. Если средний размер зерна равен d , а средняя толщина пленки a -фазы s много меньше d , то при покрывающей все границы пленке объемная доля a -фазы составляет всего s/d .

Постепенный рост сопротивления в серии состояний 1-11 на Рис. 18 очень естественно объясняется в этой модели утолщением пленки. Судя по ширине линий на дебаеграмме, величина d составляет не меньше чем 500 Å. О масштабе s можно судить по тому, что при $R/R_0 = 800$ появляется остаточное сопротивление ниже сверхпроводящего перехода: туннелирование сверхпроводящих пар уже не может объединить все металлические зерна в один сверхпроводящий кластер ($s \approx 30 \div 50$ Å). Характерно, что при этом

одночастичное туннелирование еще обеспечивает металлический характер проводимости $\partial\rho/\partial T > 0$ как при $T > T_c$ (кривые 6 и 7) и при $T < T_c$.

Гранулированные металлы уже давно являются предметом интенсивных исследований [78, 79, 80, 81]. Объект, обнаруженный в этих экспериментах, обладает рядом особенностей. Он получается принципиально иным способом, нежели обычно – термостимулированным распадом метастабильной фазы, а не путем напыления тонкой пленки. Все состояния от металлического до диэлектрического последовательно реализуются на одном образце. Из-за скоррелированного выделения диэлектрической фазы разрыв бесконечного металлического кластера происходит в нем при доле металлической фазы $x \gg 0.15$.

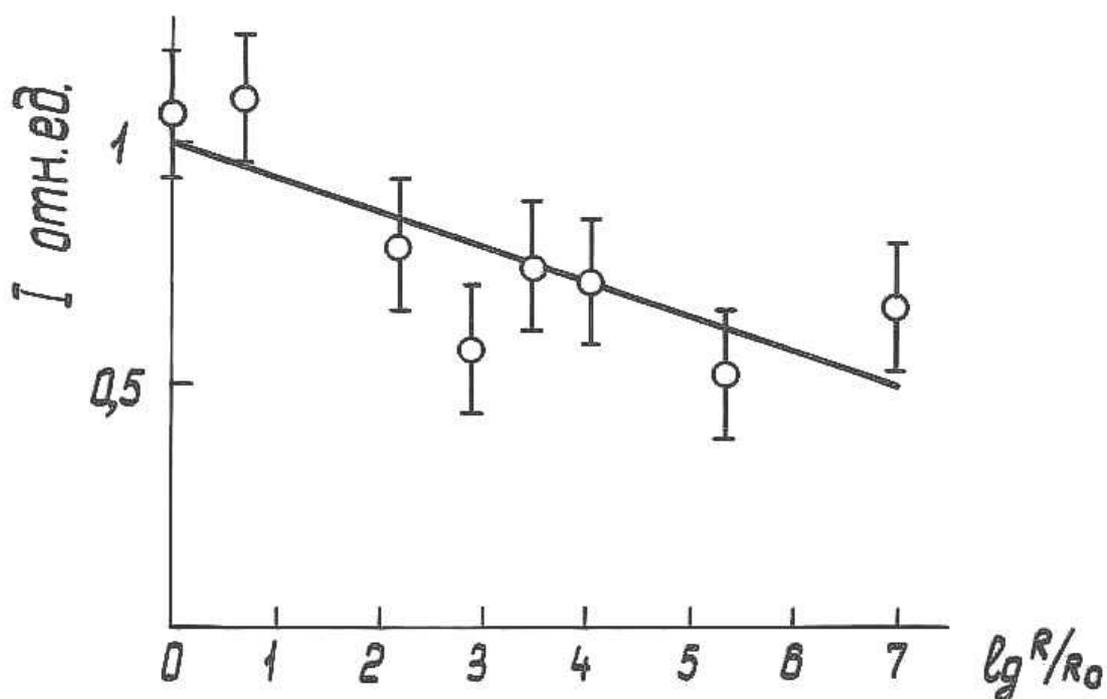


Рис. 20. Изменение интегральной интенсивности линий δ -фазы ($d=1.877 \text{ \AA}$ см. [69]) на начальных стадиях аморфизации.

Металлический характер проводимости при низких температурах сохраняется и в той области, где сопротивление уже контролируется процессами туннелирования. Диапазон изменений сопротивления на

металлической стороне перехода при фиксированной температуре составляет почти четыре порядка.

2.2 Система Cd-Sb

2.2.1 ОБРАЗОВАНИЕ НОВОЙ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ.

В системе Cd–Sb при атмосферном давлении существует лишь одна промежуточная полупроводниковая фаза $\text{Cd}_{50}\text{Sb}_{50}$. Она имеет сложную орторомбическую структуру с 16 атомами на элементарную ячейку: $a = 6.471 \text{ \AA}$, $b = 8.526 \text{ \AA}$ [72, 82, 83]. При давлении $P > 3.5 \text{ ГПа}$ полупроводниковое соединение распадается и сплавы Cd – Sb приобретают металлическую проводимость [84, 85]. Методом закалки под давлением было показано, что происходит образование новой металлической γ -фазы состава $\text{Cd}_{43}\text{Sb}_{57}$. Новая фаза имеет простую гексагональную структуру с параметрами ячейки (при нормальном давлении и температуре жидкого азота): $a = 3.128 \text{ \AA}$, $c = 2.939 \text{ \AA}$ ($\pm 0.005 \text{ \AA}$). Температура перехода γ -фазы в сверхпроводящее состояние составила $T_c = 4.8 \div 5 \text{ К}$ [69]. Нагрев γ -фазы приводит к возврату в равновесное двухфазное состояние ($\text{Cd}_{50}\text{Sb}_{50} + \text{Sb}$) через промежуточное аморфное состояние. Спонтанная аморфизация наблюдается при комнатной температуре [69].

2.2.2 ТЕПЛОВЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ АМОРФИЗАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ γ -ФАЗЫ.

На Рис. 21 а, б представлены калориметрическая и дилатометрическая кривые записанные при нагреве γ -фазы [86]. От температуры отмеченной на рисунке вертикальной стрелкой проводили закалку до температуры жидкого азота.

Аморфное состояние закаленных образцов было подтверждено рентгеновским анализом (дифрактометр ДРОН–2.0, фотометод).

Таблица 4. Характеристики процессов аморфизации и кристаллизации сплава $\text{Cd}_{43}\text{Sb}_{57}$

Процесс	Тепловой эффект кДж/моль	Объемный эффект $V/V_0(\%)$
Аморфизация γ -фаза \rightarrow α -фаза	1.7 ± 0.2	12.6 ± 0.3
Кристаллизация α -фаза $\rightarrow \text{Cd}_{50}\text{Sb}_{50} + \text{Sb}$	4.6 ± 0.8	-1.0 ± 0.3

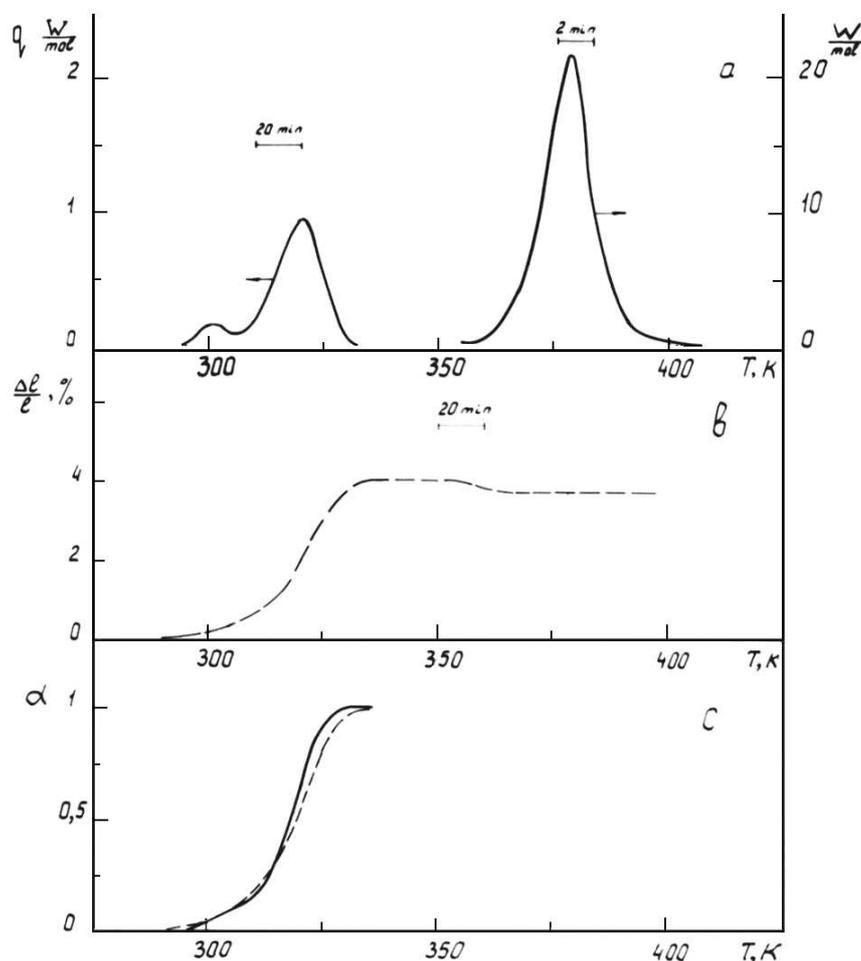


Рис. 21 а) Зависимость мощности тепловыделения от температуры при нагреве γ -фазы. Пик 1 был записан в калориметре типа Кальве при скорости нагрева 0.5 K/мин , а пик 2 – на калориметре ДСМ-2М при скорости нагрева 4 K/мин . б) Зависимость относительного линейного расширения образца γ -фазы при нагреве со скоростью 0.5 K/мин . в) температурная зависимость степени превращения в сканирующем режиме (0.5 K/мин); — калориметрия, - - - дилатометрия.

Это позволило отнести первые аномалии к аморфизации, а вторые к переходу в равновесное состояние $Cd_{50}Sb_{50}+Sb$. Величины тепловых и объемных эффектов приведены в Таблица 4.

Кривые температурной зависимости степени превращения совпадают в пределах ошибок измерений (Рис. 21, с). Удельный объем γ -фазы может быть рассчитан как по параметрам элементарной ячейки, так и по дилатометрической кривой (Рис. 21 b).

Таблица 5. Удельные объемы фаз в системе Cd-Sb ($см^3/моль$)

	Cd	Sb	$Cd_{50}Sb_{50}$ полупроводник	$Cd+57\%Sb$ металл	γ - фаза	α - фаза	равновесное состояние сплава $Cd_{43}Sb_{57}$
расчет по данным рентгенографии [69, 82, 87]	12.92	18.17	17.13	15.91	15.51	-	17.28
расчет по данным дилатометрии	-	-	-	-	15.50	17.46	17.28*

*) Для расчета абсолютных величин удельных объемов γ -фазы и α -фазы по данным дилатометрии были использованы величины объема сплава в равновесном состоянии, определенные по данным рентгеновского анализа [69, 82, 87].

Рассчитанные и измеренные величины совпадают с хорошей точностью, Таблица 5. Это позволяет сделать вывод, что кинетика процесса аморфизации адекватно описывается дилатометрической кривой (Рис. 21 b), и при образовании аморфной фазы не происходит образования микротрещин, что существенно завышало бы объемный эффект этого превращения.

2.2.3 НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ В АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗАХ СПЛАВОВ Zn-Sb и Cd-Sb

Переход закаленной ФВД в аморфное состояние позволяет в определенной степени объединить те два подхода к исследованию неупорядоченных систем, которые наметились в последнее время [88, 89, 90]. Мы имеем в виду изучение свойств собственно стекол, что связано со значительными трудностями в

трактовке результатов эксперимента из-за отсутствия периодичности в расположении атомов, а также исследование неупорядоченных кристаллических растворов. Как правило, в двойных системах атомы растворенного компонента располагаются неупорядоченным образом в междоузлиях или узлах решетки компонента-растворителя (решетка-«хозяин»). Эта неупорядоченная подсистема атомов служит упрощенной моделью для изучения и описания свойств реальных стекол.

Мы исследовали динамические характеристики сплавов $Zn_{43}Sb_{57}$ и $Cd_{43}Sb_{57}$ методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН). Образцы находились последовательно в трех состояниях:

Метастабильная ФВД, металлический неупорядоченный кристалл.

Полупроводниковая аморфная фаза.

Равновесная смесь ($ZnSb+Sb$ или $CdSb+Sb$), где эквиатомные соединения являются полупроводниками со сложной орторомбической структурой [72, 82].

Аморфизацию осуществляли медленным нагревом образцов до комнатной температуры и выдержкой при ней в течение 3 суток. Отжиг $200^{\circ}C$, 5 часов переводил образцы в равновесное двухфазное кристаллическое состояние $ZnSb+Sb$ или $CdSb+Sb$ в пропорциях соответственно равновесным T - c -фазовым диаграммам. Структуру образцов контролировали методом рентгеновской дифракции.

Исследованные образцы являются преимущественно когерентно рассеивающими ($\sigma_{inc}=0.077$, $\sigma_{coh}=4.054$ - для Zn и $\sigma_{inc}=0.3$, $\sigma_{coh}=3.999$ - для Sb , все в барн) и для получения частотного распределения мы должны были принять во внимание когерентные эффекты путем усреднения процессов рассеяния по большей области переданных нейтронами импульсов [91]. Точность этой процедуры усреднения может быть оценена из отношения объема зоны Бриллюэна к объему обратного пространства, покрываемому в эксперименте. Для наших образцов это отношение составляет порядка 10^3 , т.е. условие усреднения хорошо выполняется.

Динамический структурный фактор $S(\omega)$ в однофононном приближении связан с интенсивностью рассеянных нейтронов $I_{corr}(t, \theta)$, измеряемой непосредственно в эксперименте, следующим образом:

$$\text{Ур. 1} \quad S(\omega) = \sum_Q S(Q, \omega) = \sum_{\Theta} \left(\frac{E_0}{E}\right)^{\frac{1}{2}} I_{corr}(t, \Theta) \frac{dt}{dE}$$

Динамический структурный фактор, входящий в Ур. 1, связан с парциальной плотностью состояний или колебаний (в случае аморфных веществ) атомов $g_{\alpha}(\omega)$:

$$\text{Ур. 2} \quad S(\omega, Q) = \left(\frac{\sigma}{m}\right)^{-1} e^{2i\omega} \sum_{\alpha} \frac{c_{\alpha} \sigma_{\alpha}}{m_{\alpha}} \langle (\vec{Q} \vec{e}_{\alpha})^2 e^{-2i\omega_{\alpha}} \rangle g_{\alpha}(\omega)$$

где C_{α} - концентрация атомов α , $\sigma_{\alpha} = 4\pi b_{\alpha}^2$, через $\langle \dots \rangle$ обозначено усреднение по \vec{Q} . Относительные весовые факторы $(c_i \sigma_i / m_i) / \sum_i (c_i \sigma_i / m_i)$ в Ур. 2 для входящих в сплав элементов имеют следующие величины: Zn/Sb=0.57/0.43 и Cd/Sb=0.5/0.5. Таким образом, вклад всех элементов в $S(\omega)$ практически одинаков в нашем эксперименте.

Спектры НРН для разных фазовых состояний сплава $Zn_{43}Sb_{57}$, обработанные по Ур. 1, представлены на Рис. 22. Из рисунка видно, что динамические структурные факторы всех трех фаз в области 15÷25 мэВ практически одинаковы. Никакого значительного различия между ними вне статистической точности эксперимента не наблюдаются. Из сравнения спектров кристаллических фаз в области малых переданных энергий до 6 мэВ отчетливо видно увеличение интенсивности $S(\omega)$ метастабильной δ -фазы Zn–Sb по сравнению с равновесным состоянием.

Полученный результат говорит о значительном смягчении силового межатомного взаимодействия в метастабильном состоянии вещества по сравнению с полупроводниковым равновесным состоянием:

полупроводниковая фаза в равновесном состоянии при выбранной стехиометрии составляет 86 ат. % образца, т.е. основную его часть. Этот эффект можно объяснить несколькими причинами: (1) закаленная δ -фаза является метастабильной, и, как показано в результате исследования изменения электрических и тепловых свойств при аморфизации [73, 76], начальные стадии обратного превращения лежат в интервале температур $105 \div 150$ К.

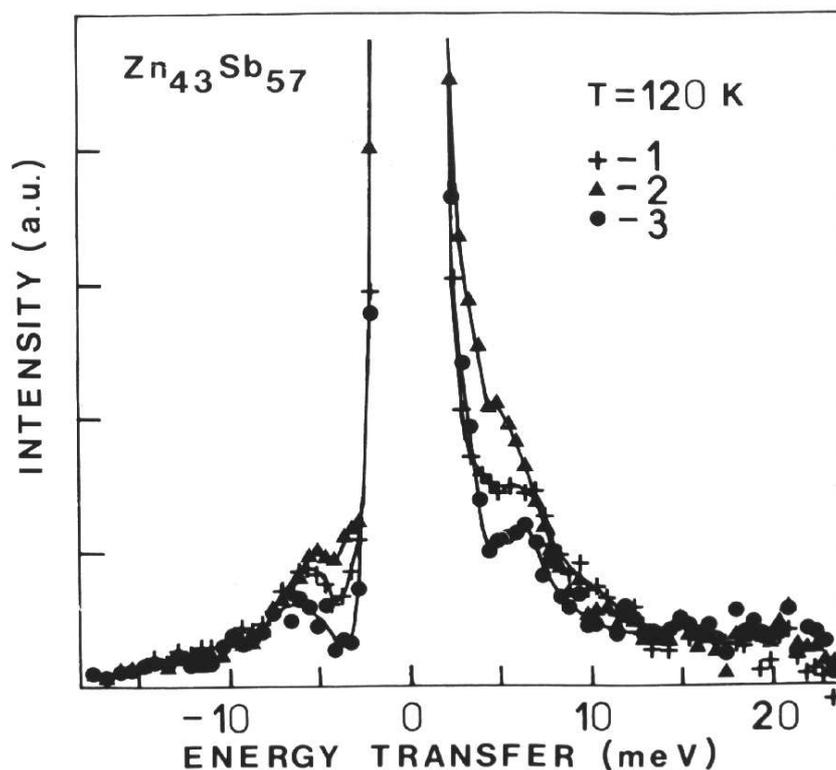


Рис. 22. Динамический структурный фактор $S(\omega)$ вычисленный по интенсивности рассеяния нейтронов сплавом $Zn_{43}Sb_{57}$ находившимся в трех состояниях: 1 - метастабильная фаза высокого давления, δ . 2 - аморфная фаза. 3 - равновесное двухфазное состояние $ZnSb+Sb$.

Возможно, что при температуре измерения, попадающей в этот диапазон, некоторые фоновые моды сильно ангармоничны. При этом соответствующие смещения атомов, могут быть аномально большими. Этот эффект также вызывает увеличение интенсивности в низкочастотной части фонового спектра.

(2) Сильное изменение электронной конфигурации атомов при переходе полупроводник-металл под давлением. Для наглядности данное явление можно

описать моделью, предложенной Бухенау для аморфных веществ [92]. Предположим, что в закаленной фазе высокого давления часть атомов сжата ближайшими соседями. Тогда при колебаниях атома в направлении, перпендикулярном сжатию, появятся отрицательные силовые компоненты, выталкивающие атом из положения равновесия. Если эти отрицательные силовые составляющие полностью компенсируют силы притяжения других окружающих атомов, создается структурная нестабильность.

(3) Металлическая δ -фаза высокого давления является сверхпроводником. Тогда за счет электрон-фононного взаимодействия может происходить изменение фононного спектра сверхпроводника, заключающееся в заметном увеличении плотности фононных состояний в области низких энергий. Этот эффект наблюдался в серии экспериментов по НРН на соединениях со структурой типа А-15 [93].

В [82] определена структура равновесных фаз ZnSb и CdSb. В кристалле этого типа структуры каждый атом окружен четырьмя другими атомами, один из которых является атомом того же сорта, а три других – атомами другого сорта. Четыре окружающих атома образуют искаженный тетраэдр. Таким образом, количество связей типа цинк-сурьма (кадмий-сурьма) составляет 75 % от общего количества связей, а для цинк-цинк (кадмий-кадмий) и сурьма-сурьма – по 12.5 %. Поэтому основной вклад в спектр плотности фононных состояний будут вносить колебания типа цинк-сурьма (кадмий-сурьма).

Если предположить равенство силовых констант между соседними атомами Zn–Sb и Cd–Sb (что весьма вероятно из-за одинаковой конфигурации валентных электронов цинка и кадмия), то отношения характеристических частот для Zn и Cd можно оценить, как $\omega_{Zn} / \omega_{Cd} = \sqrt{m_{Cd} / m_{Zn}} = 1.3$. Из сравнения приведенных экспериментальных спектров (Рис. 22 и Рис. 23) действительно видно, что спектры сплавов с кадмием мягче, чем с цинком.

Наличие добавочной плотности колебательных состояний в области малых частот в аморфных фазах, аналогичное обнаруженному нами в системах Zn–Sb

и Cd-Sb, по сравнению с их кристаллическими аналогами является известным явлением, которое наблюдалось в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [92, 94] или рамановскому рассеянию [95, 96].

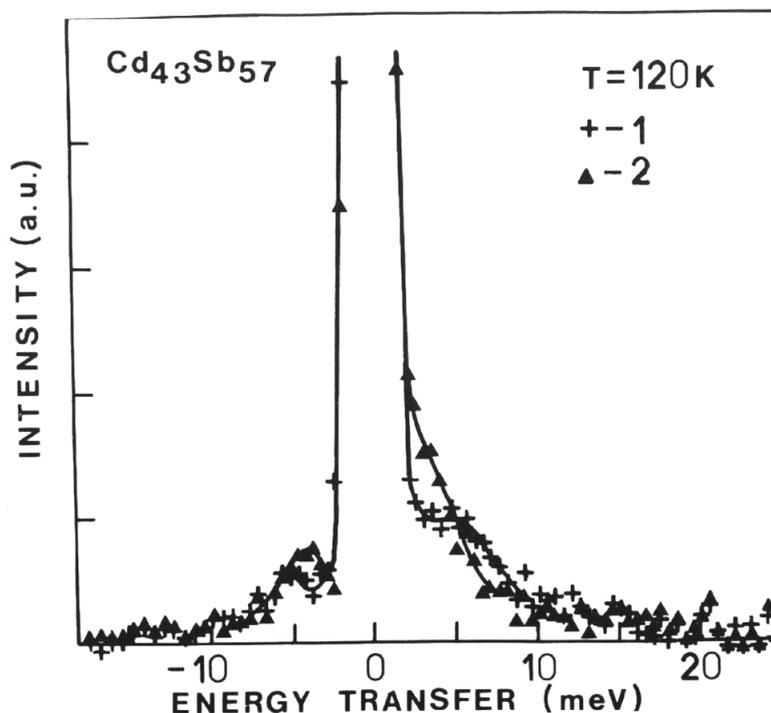


Рис. 23. Тот же рисунок, что Рис. 22 для сплава $\text{Cd}_{43}\text{Sb}_{57}$ в двух состояниях; 1 - метастабильная фаза высокого давления (γ), 2 - аморфная фаза.

В [92] на основе анализа экспериментальных данных показано, что в аморфных фазах кроме акустических колебаний в низкочастотную область спектра дополнительный вклад вносят следующие группы возбуждений: двухуровневые или туннельные состояния (при низких температурах) и дополнительные гармонические локальные колебания резонансного типа.

Первые два типа возбуждений, связанные с ангармонизмом локальных атомных потенциалов подробно рассматривались в работах [97, 98, 99, 100]. Какой тип колебаний преобладает в нашем случае из полученных данных установить нельзя. Для объяснения этого эффекта требуется точное измерение интенсивности рассеянных нейтронов в зависимости от переданной энергии и импульса и ее температурной зависимости.

Итак, методом неупругого рассеяния нейтронов была построена зависимость плотности колебательных состояний для сплавов $Zn_{43}Sb_{57}$ $Cd_{43}^{111}Sb_{57}$, находившихся последовательно в трех фазовых состояниях: фаза высокого давления, аморфное вещество и равновесная двухфазная смесь. В области малых энергий для аморфной фазы наблюдается увеличение плотности состояний по сравнению с равновесной кристаллической смесью. Подобное поведение плотности состояний характерно также для исследованных ранее аморфных веществ, полученных обычными методами.

2.3 Система Ga–Sb

2.3.1 АМОРФИЗАЦИЯ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ «БЕЛОГО ОЛОВА» ЭКВИАТОМНОГО СОСТАВА

Для получения фазы высокого давления были использованы образцы монокристалла GaSb (5 мм в диаметре и 1–3 мм высотой; методика синтеза и закалки описана в Главе 1). Рентгенографический анализ закаленных образцов проводили при атмосферном давлении и температуре 100 К на $Cu K_{\alpha}$ -излучении. Для термического и дилатометрического анализа использовали дифференциальный сканирующий калориметр PE DSC 7 и термомеханический анализатор PE TMA 7.

Основной набор дифракционных рефлексов закаленной фазы высокого давления может быть проиндексирован с использованием о.ц.т. ячейки типа «белого олова» с параметрами $a = 5.449 \text{ \AA}$, $c = 3.087 \text{ \AA}$, $c/a = 0.567$ и удельным объемом $V_a = 22.91 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ при 100 К и 1 атм. [101]. Полученные значения несколько отличаются от приведенных в работах [15, 102]. Кроме того, на дифрактограммах присутствовали слабые дополнительные линии, и это позволяет предположить, что фаза высокого давления имеет более сложную структуру.

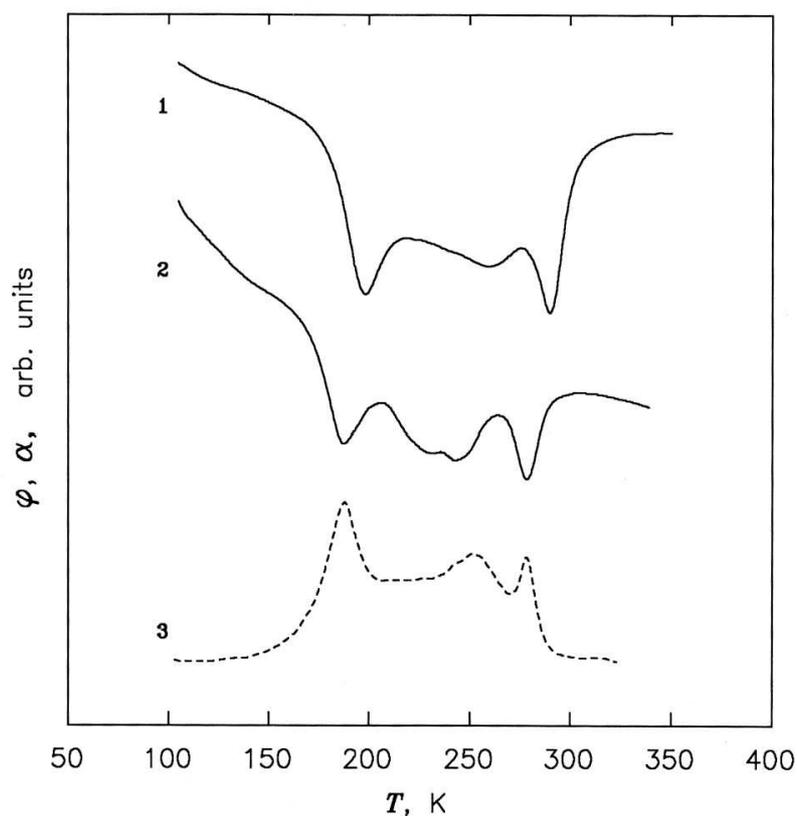


Рис. 24. Экзотермический тепловой эффект (φ , кривые 1 и 2) и первая производная объема образца GaSb (α , кривая 3) по температуре как функция температуры. Скорость нагрева составляла 20 К/мин для кривой 1 и 5 К/мин для кривых 2 и 3.

При выбранных скоростях нагрева превращение кристалл \rightarrow аморфная фаза в ФВД завершается полностью ниже комнатной температуры, поскольку на рентгенограммах образцов, нагретых до этой температуры, отсутствуют четкие линии кристаллических рефлексов. На Рис. 24. представлены характерные кривые, записанные при различных скоростях нагрева, 20 и 5 К/мин (кривые 1 и 2 соответственно). Увеличение скорости нагрева приводит лишь к сдвигу всей кривой как целого к более высоким температурам. Интегральная величина экзотермического эффекта аморфизации составляет 4 ± 1 кДж/моль. В отличие от процесса ТФА в системах Zn-Sb и Cd-Sb [73, 75, 86] на ДСК кривой хорошо различимы три пика.

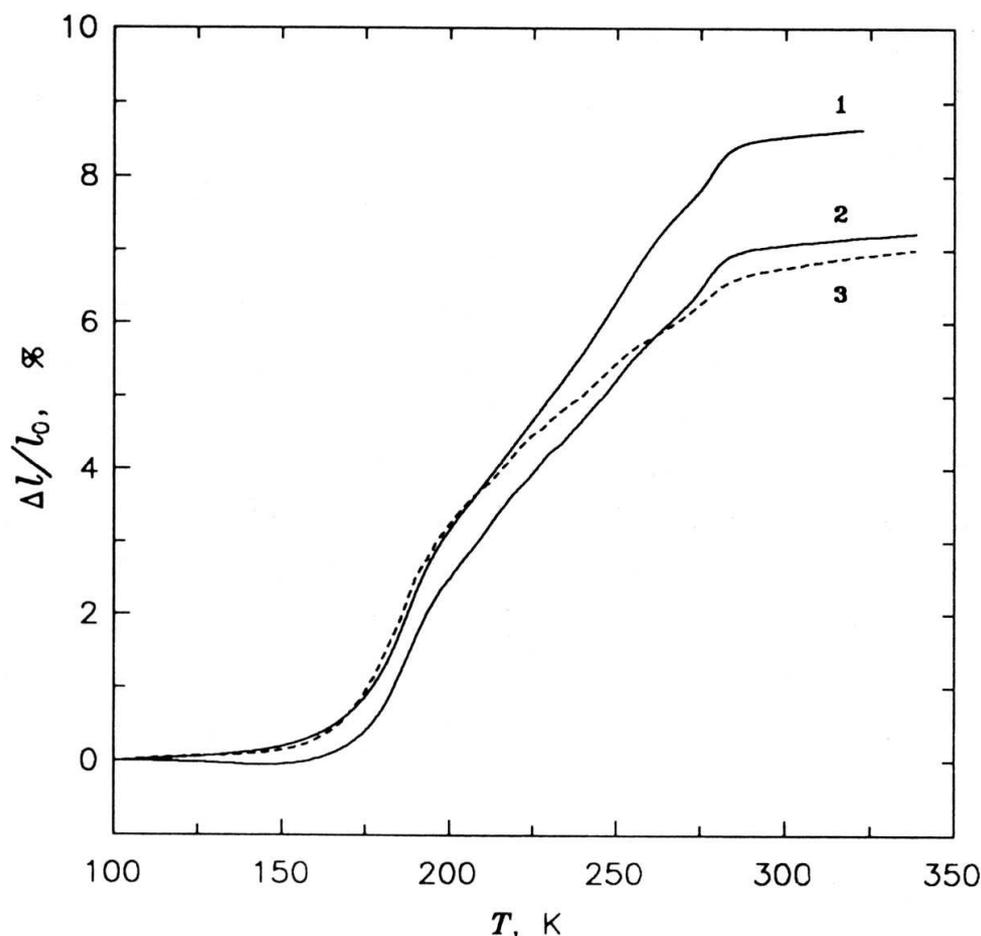


Рис. 25. Относительное удлинение образца GaSb как функция температуры при нагреве со скоростью 5 К/мин. Кривые 1–3 соответствуют трем различным образцам, подвергнутым одной и той же термобарической обработке 7 ГПа, 520К, 24 ч.

Как видно из Рис. 25 аморфизация сопровождается значительным расширением образца. Различие в объемных эффектах для трех образцов, подвергавшихся одной и той же обработке, выходит за пределы ошибки измерения, что может быть вызвано дополнительными процессами релаксации в аморфном состоянии.

Относительное изменение объема образца с температурой представлено на Рис. 26. сплошной линией, пунктирной линией показана аналогичная температурная зависимость тепловыделения. Эти кривые совпадают в пределах ошибок измерения. Кроме того положения пиков на дилатометрической и ДСК кривых практически совпадают (ср. кривые 2 и 3 на Рис. 24.).

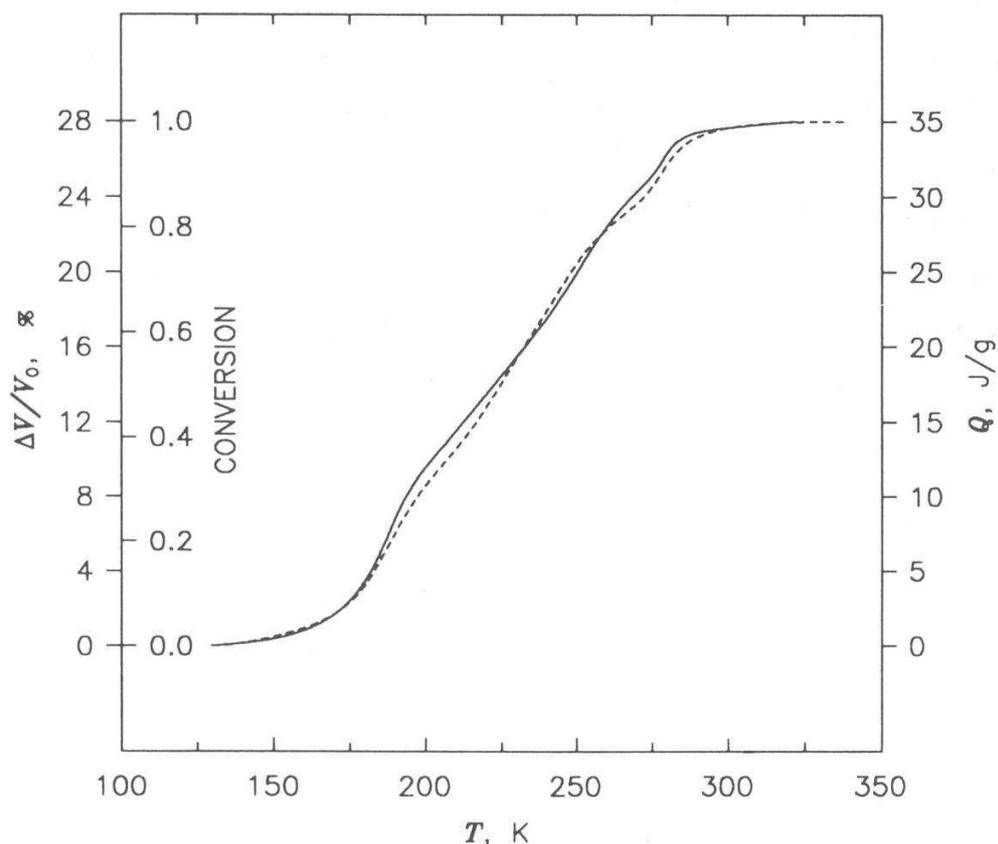


Рис. 26. Относительное изменение объема образца ($\Delta V/V_0$, —) и интегральный тепловой эффект (Q , - - - -) как функция температуры при нагреве фазы высокого давления GaSb. (Объем образца рассчитан в изотропном приближении по кривой 1, Рис. 25, а температурная зависимость тепловыделения определена по кривой 2, Рис. 24.

Такое подобие ДСК и дилатометрических кривых было ранее обнаружено для твердофазной аморфизации в системах Zn-Sb и Cd-Sb [73, 86].

В двух экспериментах (калориметрическом и дилатометрическом) нагрев останавливали при $T_q = 225$ К и образцы закаливали до температуры жидкого азота. Рентгеновский анализ закаленных образцов подтвердил, что они по-прежнему содержат кристаллическую фазу со структурой «белого олова» со слегка изменившимися параметрами $a = 5.441$ Å, $c = 3.095$ Å, $c/a = 0.569$, но имеющую тот же атомный объем $V_a = 22.91$ Å³/атом.

Если принять во внимание сильную зависимость V_a от состава из-за существенного различия атомных радиусов Ga и Sb, то можно предположить, что состав «промежуточной» фазы не изменился. Наблюдаемое изменение параметров решетки могло быть вызвано фазовым переходом при нагреве образца. Подобный переход(ы) может быть причиной того, что процесс ТА в

GaSb, разделен на несколько стадий. Объемный эффект такого перехода близок к нулю, и наблюдаемое при нагреве образца расширение происходит в основном за счет процесса ТА. Необходимо принять во внимание, что на всех стадиях аморфизации температурные зависимости тепловыделения и изменения объема совпадают достаточно хорошо (см. Рис. 26). Поэтому и тепловые эффекты возможных переходов в ФВД при аморфизации должны быть близки к нулю, наблюдаемое тепловыделение вызвано переходом ФВД в аморфное состояние.

2.3.2 ПЕРЕХОД СПЛАВОВ $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ В АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

Фаза высокого давления в системе Ga–Sb более широкую область гомогенности под давлением, чем другие исследованные нами ФВД. Это обстоятельство позволило изучить влияние состава исходной ФВД на процесс ее аморфизации. Как мы убедились ранее, при нагреве ФВД не претерпевает заметных превращений, сопровождающихся выделениями тепла. Мы предполагаем, что сложный характер аморфизации ФВД GaSb вызван какими-то превращениями самой аморфной фазы, например, изменениями ее ближнего порядка при нагреве. Если это так, то варьирование состава исходной ФВД должно приводить к смещению температурных интервалов этих превращений. Следует ожидать, таким образом, изменения формы кривых тепловыделения при изменении состава закаленного образца сплава.

Область гомогенности ФВД в системе Ga–Sb была исследована на образцах, полученных при давлении 7 ГПа и температурах от 370 до 620 К с выдержкой до 72 часов [103]. Параметры решетки значительно изменяются в интервале составов от 40÷45 до 55÷60 ат. % Sb, но остаются практически постоянными за пределами этого интервала. В тоже время рефлексы от избыточного Ga или Sb отсутствовали лишь на рентгенограммах образцов, содержащих от 47.5 до 52.5 ат. % Sb.

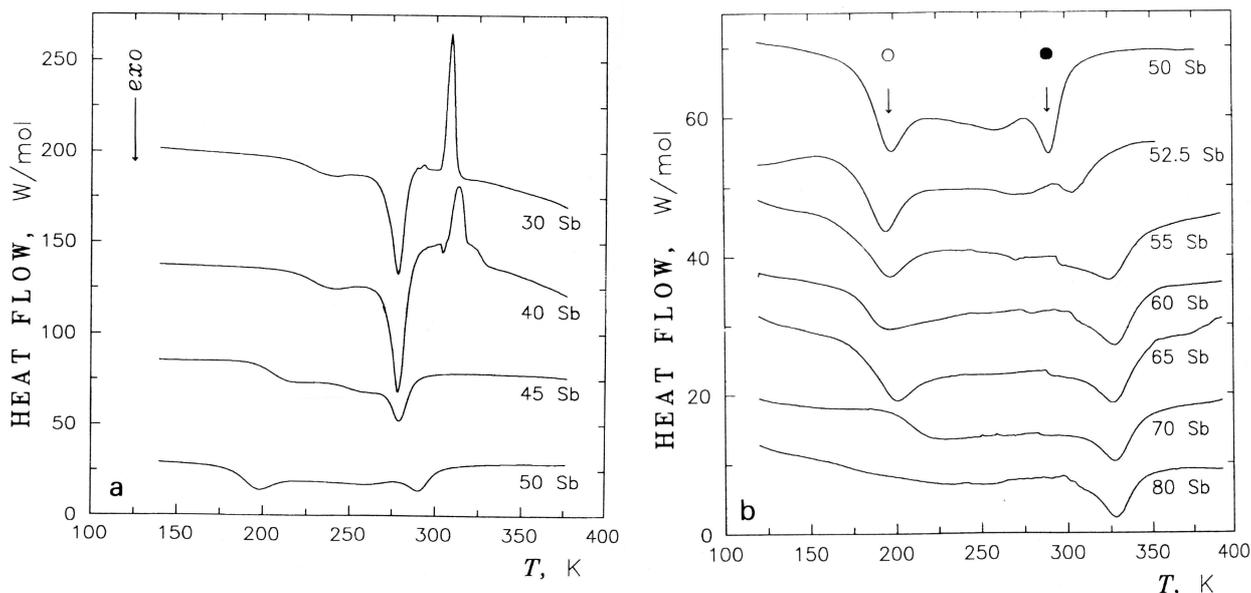


Рис. 27. Тепловой поток как функция температуры при нагреве (20 К/мин). закаленной фазы высокого давления Ga-Sb. Стрелками на Рис. 27(b) указаны пики, представленные на Рис. 31(a) соответствующими символами.

Это может означать либо то, что процесс формирования ФВД остался незавершенным либо то, что скорость охлаждения при закалке была недостаточна для предотвращения выделения Ga и Sb из фазы высокого давления. Можно утверждать лишь то, что интервал гомогенности ФВД не превышает 40÷60 ат.% Sb и не меньше 47.5÷52.5 ат.% Sb.

При использованных скоростях нагрева переход в аморфное состояние завершается полностью ниже 350 К, поскольку на рентгенограммах образцов, нагретых до этой температуры, отсутствуют линии этой фазы. В случае образцов, содержащих 47.5, 50 и 52.5 ат.% Sb вообще отсутствовали какие-либо кристаллические рефлексы [103]. Что касается других составов, то интенсивности рефлексов Ga и Sb практически не изменялись после нагрева образца закаленной ФВД.

Характерные ДСК кривые даны на Рис. 27(a) и (b) [103]. Эндотермические пики при температуре около 310 К на кривых образцов содержащих 30 и 40 ат. % Sb вызваны плавлением избыточного галлия.

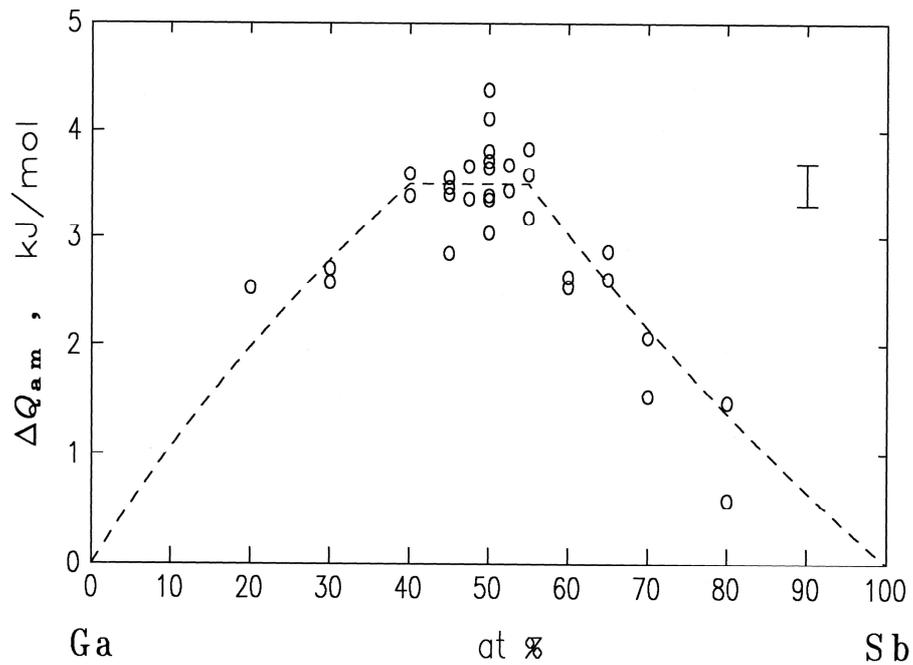


Рис. 28. Величина теплового эффекта аморфизации ФВД в системе Ga-Sb в зависимости от состава. Положение пунктирных линий рассчитано в предположении, что в двухфазной области слева и справа образцы представляют собой соответственно смеси Ga+Ga₆₀Sb₄₀ и Ga₄₅Sb₅₅+Sb. Вертикальной чертой в правом верхнем углу дана величина ошибки в определении теплового эффекта, вызванная большим температурным интервалом превращения.

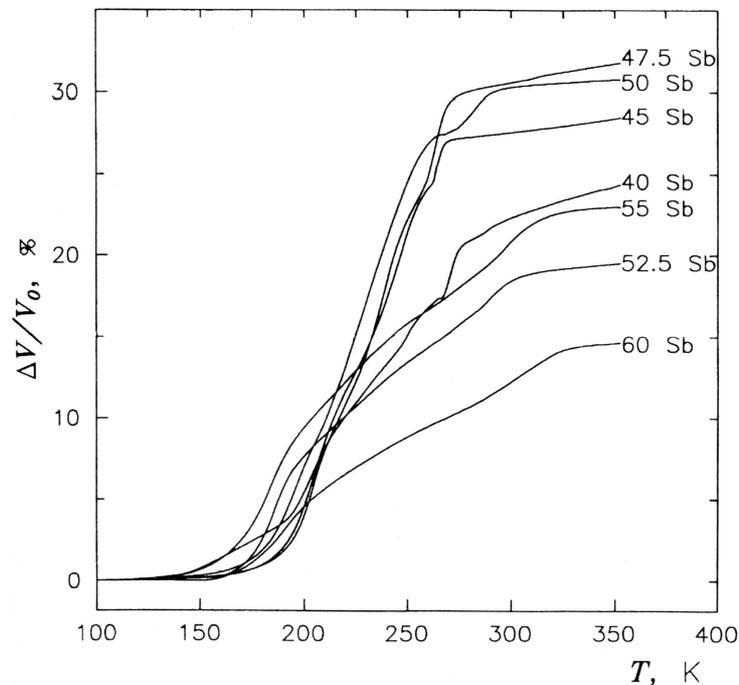


Рис. 29. Относительное изменение объема образца закаленной ФВД Ga-Sb как функция температуры при нагреве его со скоростью 20 К/мин. (Объем рассчитывался в изотропном приближении по экспериментальным температурным зависимостям длины образца.)

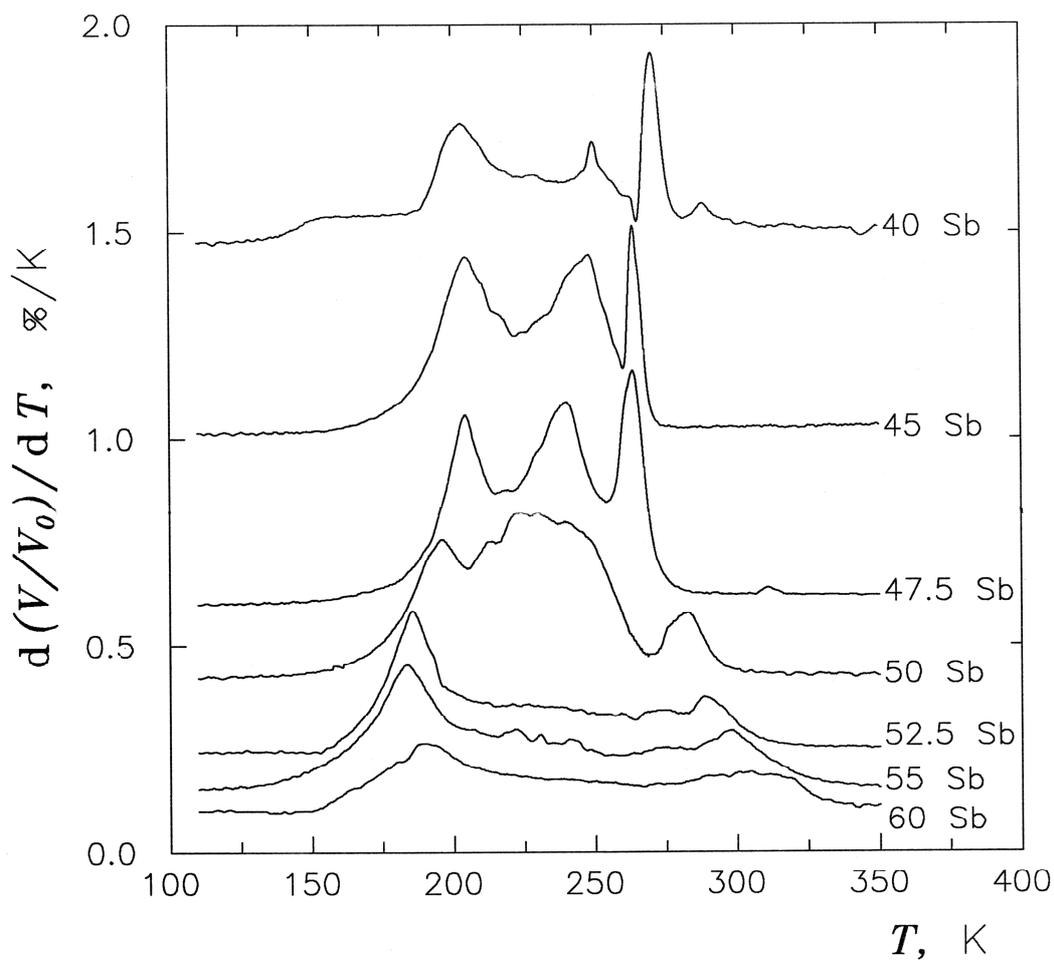


Рис. 30. Первая производная по температуре зависимостей представленных на Рис. 29.

На Рис. 28 даны величины интегрального теплового эффекта аморфизации, а на Рис. 29 показано изменение объема образца, сопровождающее аморфизацию. Температурная зависимость первой производной объема образца дана на Рис. 30. На Рис. 31 (b) даны интегральные значения увеличения объема образца, вызванного аморфизацией.

Такое различие можно объяснить, если предположить, что ближний порядок аморфной фазы зависит от температуры. Тогда эффект изменения состава сплава на теплоту образования аморфной фазы должен быть температурно зависимым. Заметное смещение левого и правого пиков в противоположных направлениях при росте содержания сурьмы в сплаве (в интервале гомогенности ФВД) можно объяснить той же причиной.

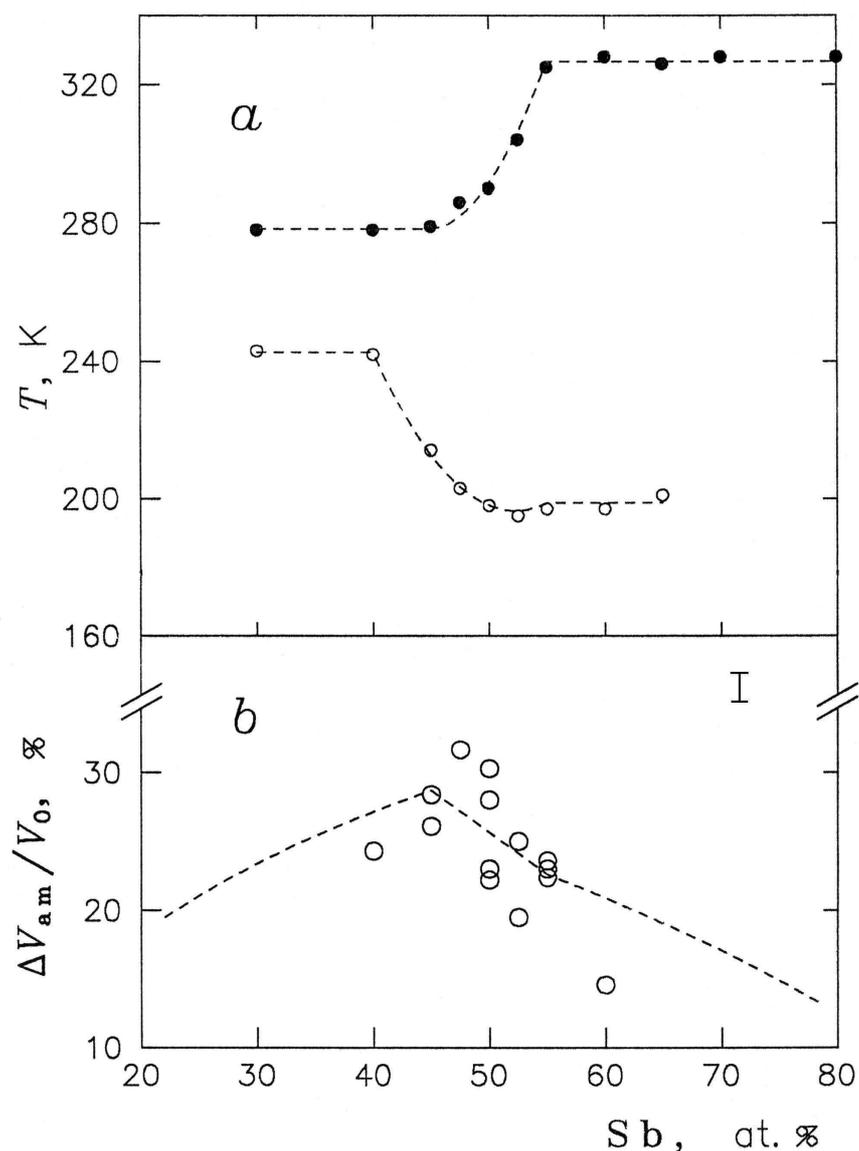


Рис. 31. (а) Положение крайнего левого (○) и крайнего правого (●) экзотермических пиков ДСК кривых, представленных на Рис. 27, как функция состава образца. (б) Относительные величины общего расширения образца Ga-Sb при аморфизации фазы высокого давления. Пунктирные линии рассчитаны в предположении, что область гомогенности фазы высокого давления составляет от 45 до 55 ат. % Sb. Вертикальной чертой в правом верхнем углу дана величина ошибки в определении объемного эффекта, вызванная большим температурным интервалом превращения.

Кристаллизация аморфной Ga-Sb фазы происходит по данным рентгеновского анализа в интервале температур $360 \div 550$ К. Теплота кристаллизации аморфного GaSb составляет 8.3 ± 1.0 кДж/моль. Эта величина близка к теплотам кристаллизации α -GaSb, получаемого закалкой из расплава, 8.7 ± 0.4 кДж/моль [104], и при сдвиговом деформировании в условиях высокого давления, 9.2 ± 0.5 кДж/моль [105].

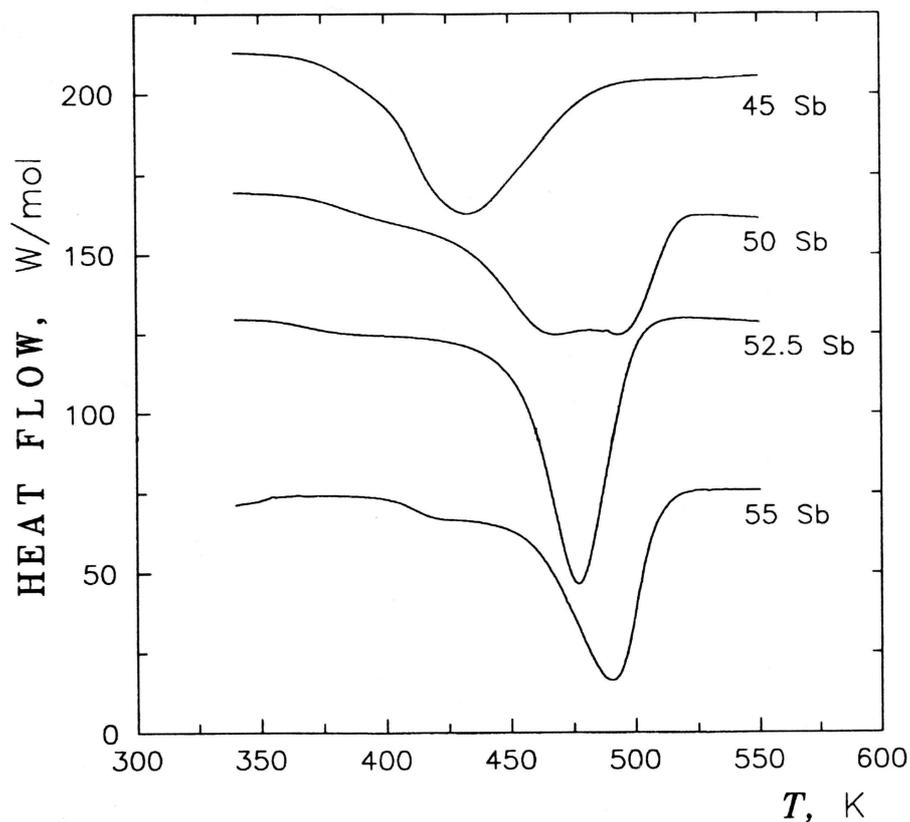


Рис. 32. Тепловой поток как функция температуры при нагреве аморфных образцов Ga-Sb со скоростью 20 К/мин.

Как видно из рисунка Рис. 32 кристаллизация также многостадийный процесс, что особенно четко проявляется для образца эквипомного состава.

2.3.3 НЕЙТРОНОГРАФИЯ ПРОЦЕССА АМОРФИЗАЦИИ В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ

Синтез ФВД проводился при $P = 7.0$ ГПа и $T = 520$ К в течение 24 ч. Один цикл синтеза позволял получить 3 таблетки диаметром 7 мм и высотой 2 мм; образец для исследования процесса аморфизации ФВД GaSb представлял собой набор из 12 таблеток. Предварительно фазовый состав каждой таблетки контролировался рентгенографически.

При температуре жидкого азота образец ФВД монтировали в тонкостенной ванадиевой ампуле цилиндрической формы и помещали в шахту криостата, установленного на столе дифрактометра по времени пролета ДН-2 (Лаборатория нейтронной физики ОИЯИ, Дубна). Температура образца в

процессе загрузки не превышала 100 К. Для аморфизации образца ФВД его нагревали со скоростью 1 К/мин.

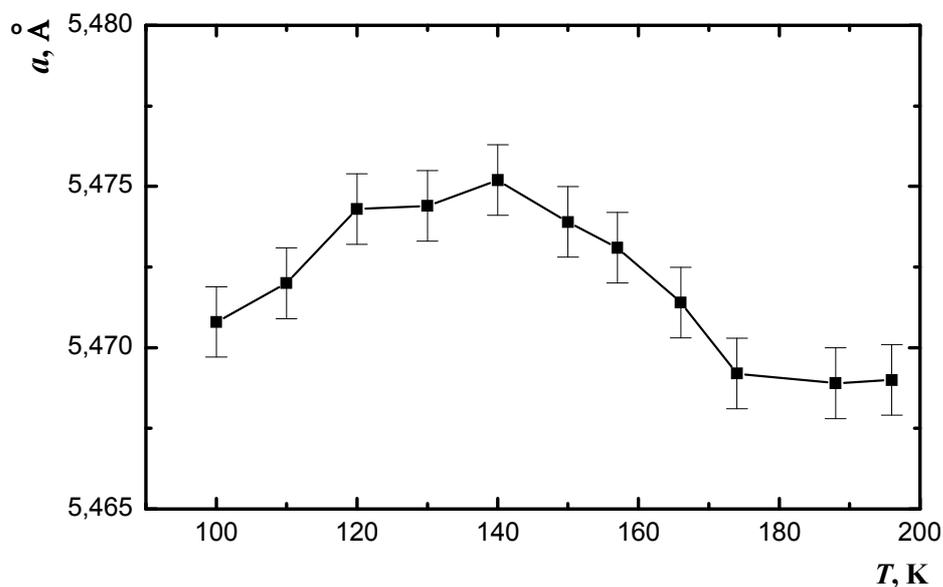


Рис. 33. Изменение параметра a кристаллической ячейки ФВД типа "белого олова" при ее нагреве со скоростью 1 К/мин.

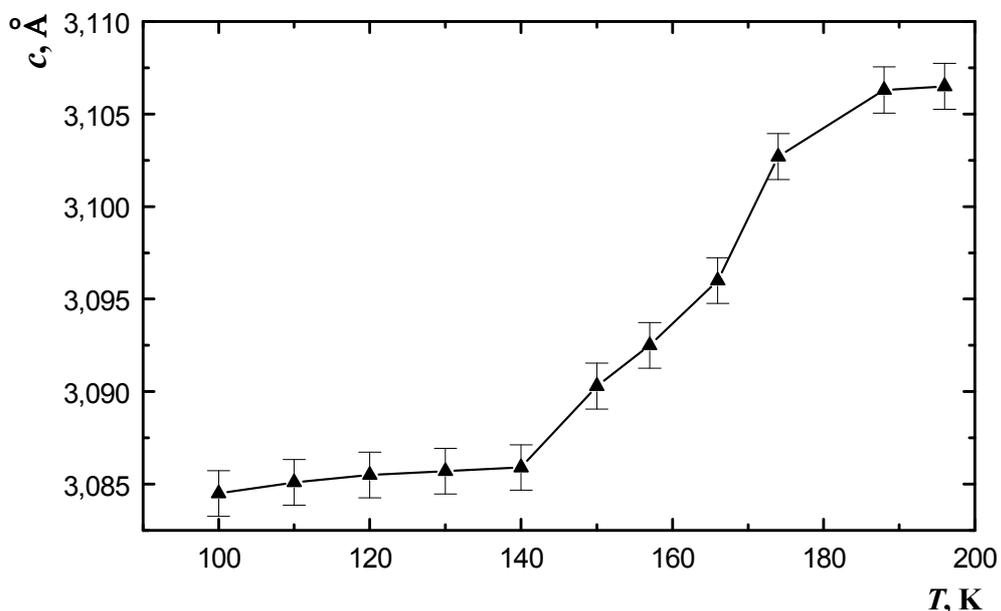


Рис. 34. Изменение параметра c кристаллической ячейки ФВД типа "белого олова" при нагреве со скоростью 1 К/мин.

На Рис. 33 и Рис. 34 представлены зависимости параметров ячейки ФВД типа «белого олова» от температуры в процессе нагрева образца. Как мы видим, для параметра a эти изменения малы, а для параметра c имеют плавный

и монотонный характер. Общее увеличение объема ФВД составляет около 0.7%, что значительно меньше общего увеличения объема образца при его аморфизации ~25% [101] и Рис. 29.

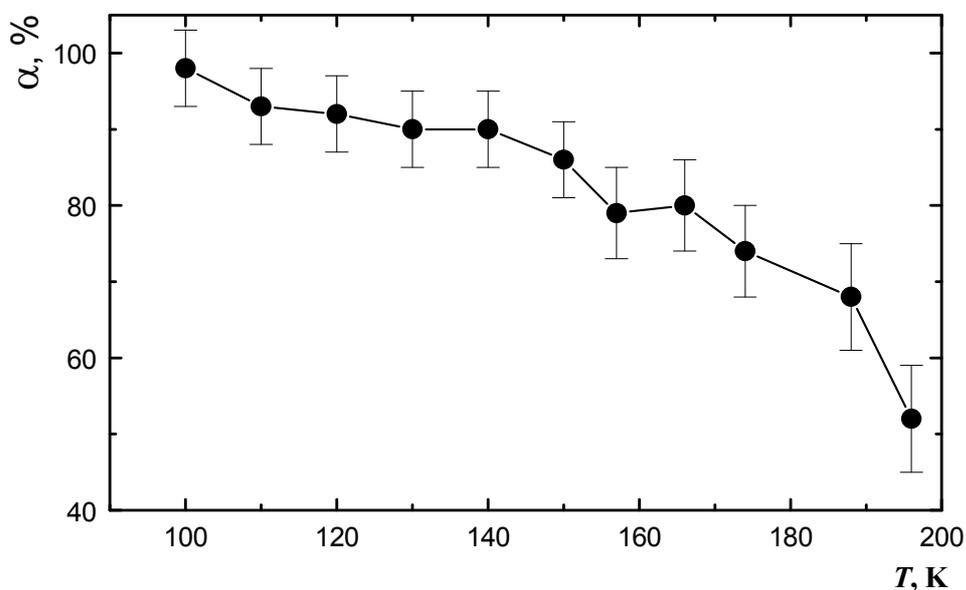


Рис. 35. Изменение доли α ФВД типа "белого олова" при нагреве образца со скоростью 1 К/мин.

Наблюдаемые изменения параметров кристаллической решетки ФВД следует отнести к релаксационным процессам, происходящим в метастабильной ФВД при снятии напряжений закалки. Заметное уменьшение доли ФВД в процессе нагрева образца происходит при температурах выше 140 К, что соответствует температуре начала аморфизации, определенной по калориметрическим и резистивным измерениям [101, 106, 107] (Рис. 35).

При достижении степени аморфизации 50% ($T=195$ К) наблюдалась спонтанная кристаллизация образца в равновесную фазу со структурой типа цинковой обманки [108]. При нагреве ФВД GaSb в ячейке калориметра подобных эффектов не наблюдалось из-за лучшего отвода тепла от образца, что позволяло достигать аморфного состояния, свободного от кристаллических включений [101, 106].

На основе полученных результатов мы заключаем, что в процессе аморфизации не происходит фазовых превращений исходной фазы высокого давления GaSb в другую кристаллическую фазу, а также не наблюдается аномальных изменений параметров кристаллической структуры ФВД. При ее аморфизации ФВД не происходит существенного увеличения ширины рефлексов кристаллической фазы на рентгено- и нейтронограммах, что могло бы свидетельствовать о возникновении механических напряжений и/или пластической деформации в образце. Процесс аморфизации представляет, таким образом, прямой переход металлической фазы со структурой типа «белого олова» в полупроводниковую аморфную фазу с тетраэдрической координацией.

2.4 Квазибинарная система GaSb–Ge

2.4.1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ РАСТВОРИМОСТИ GE В ФАЗАХ ВЫСОКОГО И НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ GASB

Для получения образца сплава в аморфном состоянии необходимо методом термобарической закалки получить однофазное состояние фазы высокого давления. Для того чтобы определить максимальное содержание германия в этом фазовом состоянии при давлении 7.5 ГПа мы использовали сплавы с содержанием 12, 24, 30, 36 и 50 ат.% Ge. Синтез фаз высокого давления GaSb и Ge требует приложения давления в 6 и 9 ГПа соответственно [108]. Давление в 7.5 ГПа было выбрано потому, что при $P \leq 7.5$ ГПа наша аппаратура высокого давления позволяет получать таблетки размера достаточно большого, чтобы проводить дальнейшие измерения электросопротивления на образцах, вырезанных из одной и той же таблетки аморфного сплава.

Стабильные и метастабильные равновесия кристаллических квазибинарных сплавов достаточно подробно исследованы при атмосферном давлении. Равновесная фазовая диаграмма является эвтектической [109] с координатами эвтектики 630°C и 40 ат. % Ge. В твердом состоянии

растворимость достигает 2 ат.% Ge в GaSb (сфалеритоподобная структура) и 8 ат. % GaSb в Ge (алмазоподобная структура).

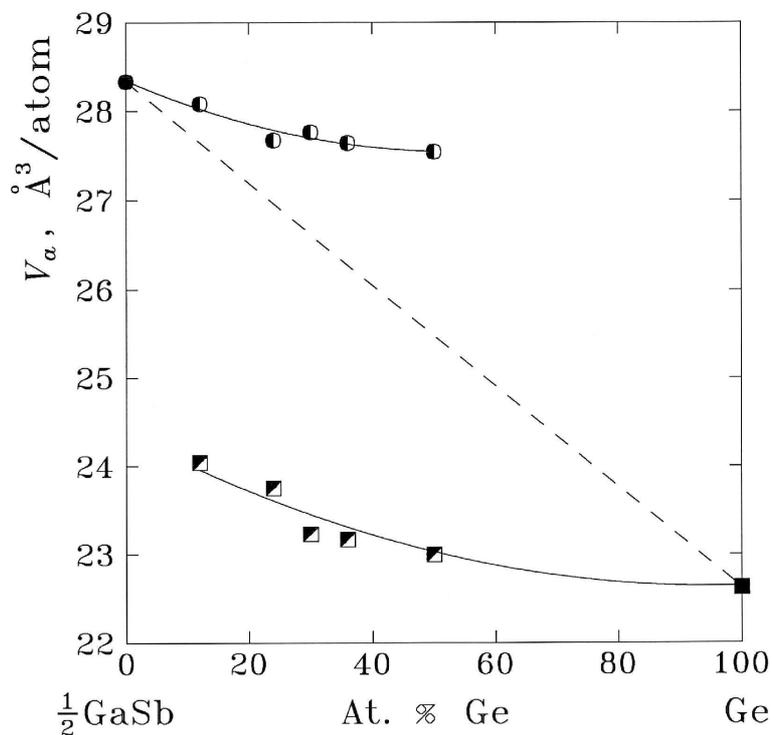


Рис. 36. Объем приходящийся на атом V_a в сфалеритоподобной (кружки) и алмазоподобной (квадратики) фазах сплавов GaSb-Ge при атмосферном давлении и 100 К как функция среднего содержания германия в образце. Затененные наполовину символы относятся к двухфазным образцам. Пунктирной линией показана линейная зависимость (закон Вегарда) наблюдавшаяся для непрерывных твердых растворов GaSb-Ge [110], $V_a = a^3/8$, где a параметр решетки.

Скоростная закалка из расплава позволяет получить непрерывный ряд твердых растворов GaSb-Ge [110]. Растворы со сфалеритоподобной структурой обедненные германием переходят в разупорядоченную алмазоподобную структуру при содержании Ge около 40 ат.%. Концентрационная зависимость атомного объема для таких растворов следует закону Вегарда (см. пунктир на Рис. 36.) [111].

Как видно из Рис. 36 приготовленные таким образом исходные сплавы двухфазны в соответствии с равновесной фазовой диаграммой [109]. Атомные объемы, а следовательно, и составы сфалерито- и алмазоподобной фазы меняются с изменением среднего состава сплава. Эти составы очевидно неравновесные.

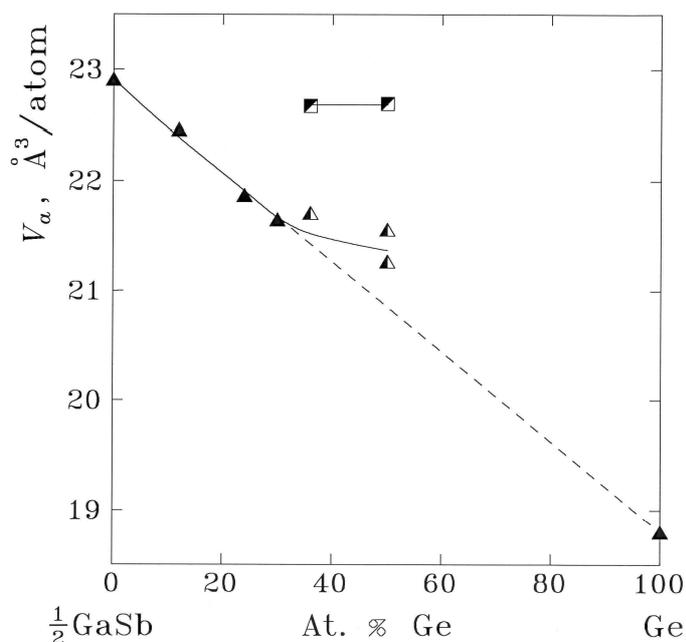


Рис. 37. Объем приходящийся на атом V_a в тетрагональной фазе типа « β -Sn» (треугольники) и кубической алмазоподобной фазе (квадраты) при атмосферном давлении и 100 К как функция среднего содержания германия в образцах GaSb-Ge, выдержанных при 7.5 ГПа и 250°C в течение 24 часов. Значение для GaSb взято из работы [101], а для Ge получено экстраполяцией от высоких давлений данных работы [112]. Остальные точки определены по данным работы [111]. Затемненные наполовину символы относятся к двухфазным образцам. Пунктирной линией представлена зависимость атомного объема для растворов GaSb-Ge на базе структуры типа « β -Sn» в предположении, что она следует закону Вегарда. $V_a = a^2c/4$ и $a^3/8$ для фаз типа « β -Sn» алмаза соответственно.

Из сравнения наблюдаемых величин V_a с зависимостью для непрерывного ряда твердых растворов GaSb-Ge, представленной на рисунке пунктирной линией, следует, в частности, что алмазоподобные фазы в образцах с 36 и 50 ат. % Ge содержат соответственно 90 и 93 ат. % Ge. Результаты рентгеновского анализа закаленных образцов представлены на Рис. 37 (ДРОН-2.0; фотометод, 100 К, FeK $_{\alpha}$ излучение).

Фаза высокого давления германия является металлической и имеет кристаллическую структуру типа « β -Sn» [108, 112]. Фаза высокого давления GaSb также является металлической и имеет эквиатомный состав, как и фаза низкого давления, ее кристаллическая структура близка к структуре «белого олова» как в условиях высокого давления [108], так и в метастабильном состоянии при нормальном давлении и низкой температуре [101]. Фазовые

превращения в сплавах GaSb-Ge под высоким давлением были исследованы в работах [113, 114]. Опираясь на поведение электрического сопротивления образца при повышении давления и нагреве, авторы [114] сделали вывод, что при $P > 8\div 9$ ГПа и $T > 400^\circ\text{C}$ во всем интервале составов от GaSb до Ge происходит образование однородной металлической фазы.

Как видно из Рис. 37 после выдержки при 7.5 ГПа и 250°C образование фазы высокого давления типа « β -Sn» (далее для краткости мы будем ее называть *hpr*) происходит во всех образцах GaSb-Ge. Причем, это единственная фаза в образцах содержащих до 30 ат. % Ge, в то время как образцы с 36 и 50 ат. % Ge представляют собой смесь *hpr* и алмазоподобной фазы. Эта фаза, однако, не представляет собой остатки фазы низкого давления, содержащейся в исходных сплавах. Атомный объем этой фазы уменьшился (ср. Рис. 36 и Рис. 37.) и соответствует содержанию приблизительно 98 ат. % Ge в растворе GaSb-Ge вместо 90-93 ат. % перед термобарической обработкой. Изменение состава алмазоподобной фазы обусловлено влиянием давления на растворимость GaSb в Ge. Заметим, что согласно правилу фаз область сосуществования сфалеритоподобной и алмазоподобной фаз должна быть отделена от однофазной *hpr* области на фазовой T - P диаграмме по крайней мере одной двухфазной областью.

В случае сплавов содержащих до 30 ат. % Ge эта двухфазная область находится, очевидно, при давлении ниже 7.5 ГПа. Однофазное состояние этих сплавов, полученных при 7.5 ГПа, подтверждается хорошим совпадением зависимостей атомного объема от среднего содержания Ge в сплаве для закаленной *hpr* и идеальных твердых растворов GaSb-Ge (прямая пунктирная линия на Рис. 37.). Нагрев метастабильной *hpr* при атмосферном давлении приводит к ее аморфизации. Алмазоподобная GaSb-Ge фаза с низким содержанием GaSb является термодинамически стабильной при атмосферном давлении и в аморфное состояние не переходит. Чтобы образцы *hpr* были

заведомо свободны от включений алмазоподобной фазы, для дальнейших исследований мы выбрали сплав с 24 ат. % Ge.

2.4.2 ПЕРЕХОД РАСТВОРА $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ В АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

Для перевода сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ в аморфное состояние таблетку *hpr* нагревали в дифференциальном сканирующем калориметре PE DSC 7 до 150°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, а затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью $\sim 200^\circ\text{C}/\text{мин}$. Рентгеновский анализ полученных аморфных образцов показал отсутствие следов кристаллических фаз. Полученные ДСК кривые аморфизации (см. Рис. 38.) подобны наблюдавшимся ранее кривым аморфизации *hpr* GaSb [101], но при этом растянуты в сторону более высоких температур. Так аморфизация образцов GaSb заканчивается при комнатной температуре, а аморфизация сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ – при $130\div 140^\circ\text{C}$. Величина интегрального экзотермического эффекта аморфизации составляет 3.5 ± 0.5 кДж/моль.

Структура *a*- $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ по данным рентгеновского исследования работы [115] может быть представлена в виде непрерывной сетки почти идеальных тетраэдров с параметрами (координационные числа, длины связей и величины углов между связями) близкими к таковым для кристаллического $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Плотность *a*- $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, определенная нами [111] методом гидростатического взвешивания, $d = 5.53 \pm 0.06$ г/см³ совпадает в пределах экспериментальной ошибки с плотностью кристаллического $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, рассчитанной по рентгеновским данным [110], $d = 5.56$ г/см³.

Введение Ge в *a*-GaSb повышает не только его термическую [111, 114], но и механическую стабильность. Так, например, любое повреждение или относительно слабый удар (скажем, падение на стол с высоты 10 см) приводит к немедленной кристаллизации таблетки *a*-GaSb размером в несколько миллиметров. После же растирания в тонкий порошок при комнатной температуре *a*- $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ мы не обнаружили даже следов его кристаллизации.

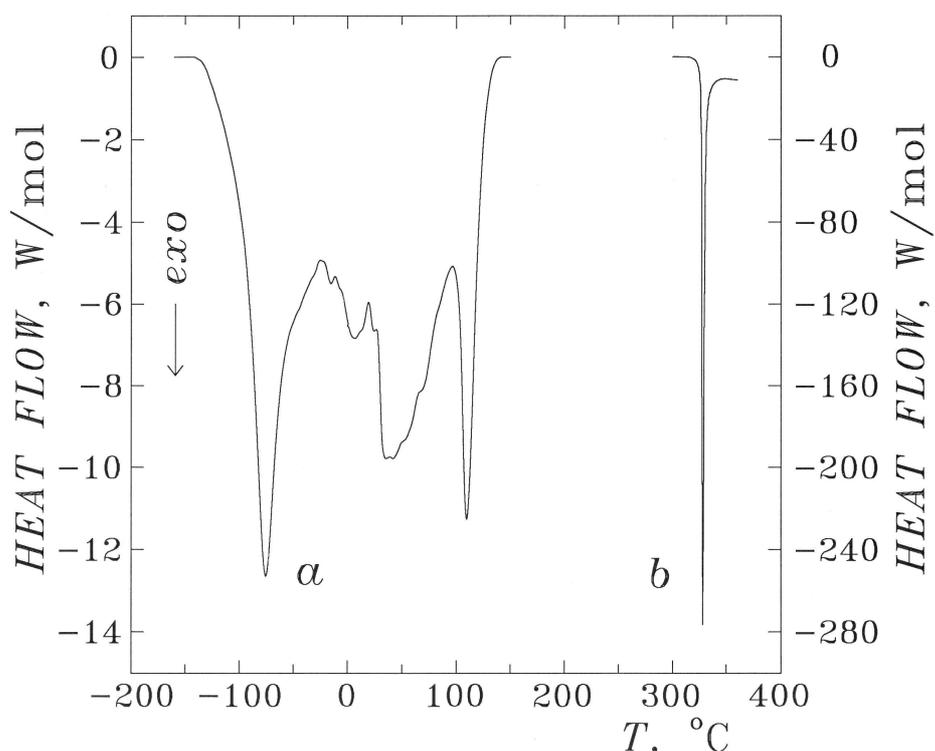


Рис. 38. Тепловой поток как функция температуры при нагреве фазы высокого давления $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ (структура типа « β -Sn») со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ (a) и аморфного сплава (b).

2.5 Система Al–Ge

2.5.1 T – C – P ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СПЛАВОВ AL–GE ДО ДАВЛЕНИЯ 9 ГПА

При атмосферном давлении сплавы Al-Ge имеют фазовую диаграмму простого эвтектического типа с температурой эвтектики при 424°C и 30 ат. % Ge [72]. В твердом состоянии оба компонента имеют ограниченную взаимную растворимость. Равновесные промежуточные фазы отсутствуют, однако, методами скоростной закалки из расплава и быстрого отжига тонких аморфных пленок [116, 117, 118, 119].

Совместное осаждение компонентов [120] из паров позволяет достичь аморфного состояния в области составов богатых германием (более 45 ат. % Ge). Для бедных германием сплавов осаждение приводит к образованию различных кристаллических фаз [120]. При введении достаточных количеств переходного металла (V, Cr, Mn, Fe, Co or Ni) в богатый Al расплав позволяет получать при скоростной закалке аморфные пленки [121].

Равновесная диаграмма системы Al-Ge значительно изменяется с приложением высокого давления. Растворимость Ge в Al возрастает до 18 ат. % при 7 ГПа [122]. На кривой зависимости эвтектической температуры от давления (см. Рис. 39) четко виден излом при 7.5 ГПа, что говорит об образовании новых промежуточных фаз [122, 123]. Эти фазы были получены методом закалки под давлением после обработки при 9 ГПа и 300°C. Первая фаза γ содержит 68 ат. % Ge и имеет простую гексагональную структуру с параметрами $a=2.830 \text{ \AA}$, $c=2.622 \text{ \AA}$ ($\pm 0.005 \text{ \AA}$), $c/a=0.927$, она переходит в сверхпроводящее состояние при $T_c=8.2 \text{ К}$. Ширина области гомогенности γ -фазы в диапазоне достижимых давлений не превышает 10 ат. % Ge, параметры решетки γ -фазы сохраняются постоянными в пределах точности измерений для сплавов в этом интервале составов. После возвращения к нормальным условиям в сплавах не наблюдается сверхпроводимости до 2 К.

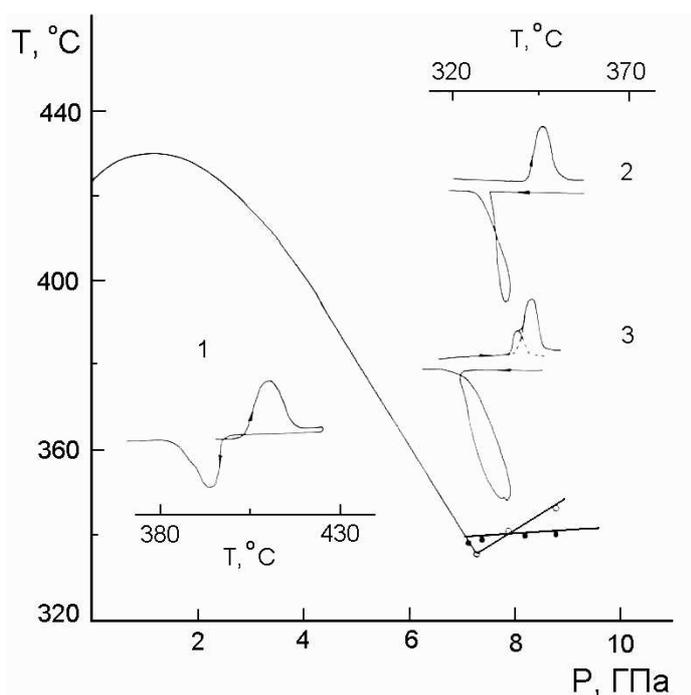


Рис. 39. Зависимость эвтектической температуры сплавов Al-Ge от давления. Форма ДТА сигнала при нагреве и охлаждении (показано стрелками) 1 – давление до 7.3 ГПа, 2, 3 – давление выше 7.3 ГПа. 2, ● – сплавы содержащие 50 ÷ 70 ат. % Ge, 3, ○ – сплавы содержащие более 70 ат. % Ge [124].

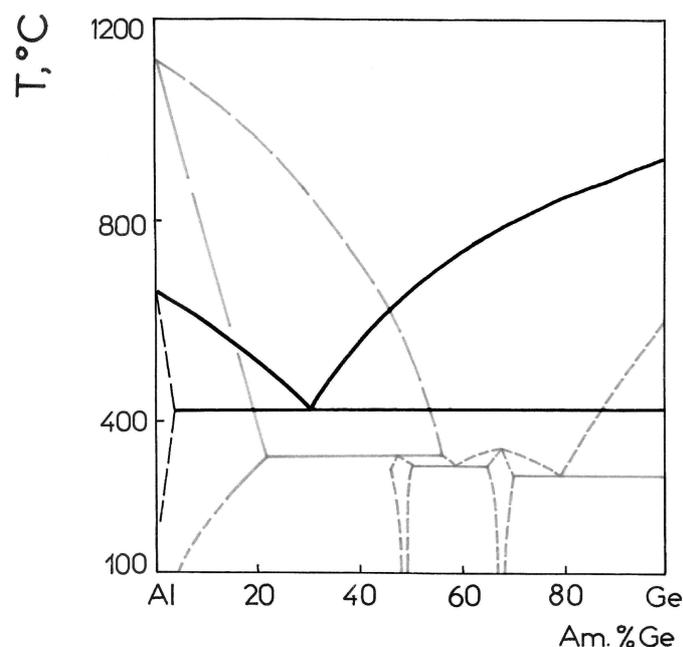


Рис. 40. Изобарические сечения диаграммы сплавов Al-Ge при нормальном давлении (черные линии) и давлении 8 ГПа (серые линии).

В дальнейшем мы использовали сплав с содержанием 68 ат. % Ge, так как на рентгенограммах образцов только этого состава после нагрева до комнатной температуры отсутствовали какие-либо кристаллические рефлексы. Другая фаза состава 45÷50 ат. % Ge имеет более низкосимметричную структуру и является сверхпроводником с $T_c=5.2$ К [122, 123]. Нагрев фазы γ при атмосферном давлении приводит к ее аморфизации [122]. Фаза X при температуре выше 200°C переходит непосредственно в равновесную смесь твердого раствора Al(Ge) и Ge [123,].

2.5.2 ПЕРЕХОД γ -ФАЗЫ В АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

Образец γ -фазы состава $Al_{32}Ge_{68}$ помещали в ячейку калориметра PE DSC7 при температуре не выше -170°C. Нагрев со скоростью 20°C/мин до 130°C приводил к переходу образца в чисто аморфное состояние, что подтверждалось рентгенографически (см. Рис. 41 и Главу 3), это согласуется с нашими предыдущими работами [123, 125]. Пластинки исходного аморфного сплава затем подвергали следующей процедуре отжига: их нагревали в ДСК от

комнатной температуры до определенной температуры T_a и закаливали до комнатной температуры. Структуру отожженных образцов исследовали рентгенографически (Дифрактометр Siemens D-500; $\text{Cu K}\alpha$ излучение.) и методом просвечивающей электронной микроскопии (см. Главу 3).

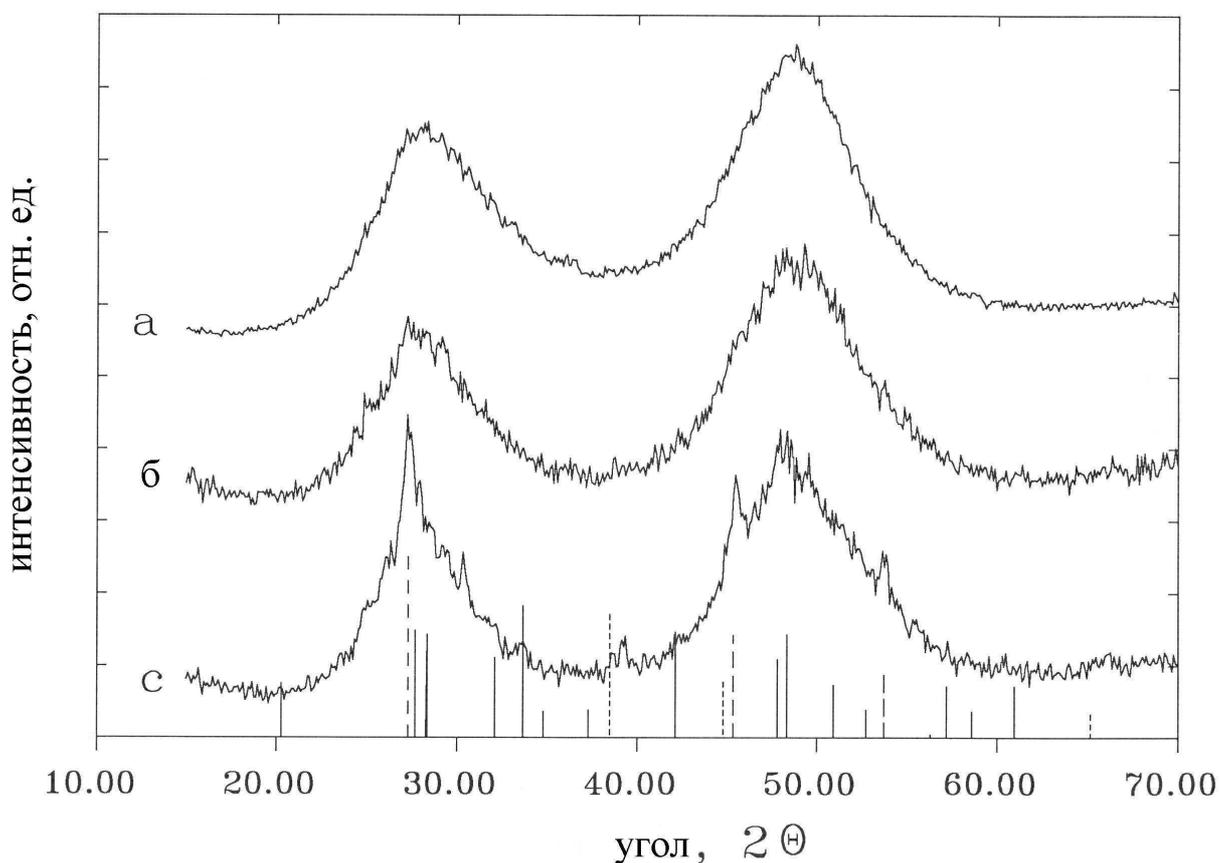


Рис. 41. Рентгенограммы образцов сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ на различных стадиях нагрева в калориметре (Perkin-Elmer DSC7) со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а– γ -фаза высокого давления после нагрева до 130°C ; б, с – образцы нагретые до 200°C и 240°C соответственно.) Вертикальные линии обозначают положения рефлексов Al (---), Ge (— · —) и δAlGe , (—). Дифрактометр Siemens D-500; $\text{Cu K}\alpha$ излучение.

Форма калориметрической кривой, представленной на Рис. 42, указывает на то, что твердофазное превращение протекает в несколько стадий. Величина интегрального теплового эффекта составляет 3.4 ± 0.4 кДж/моль. Следует отметить, что качественно форма кривой аморфизации γ -фазы похожа на кривые аморфизации фаз высокого давления в системах Ga–Sb и GaSb–Ge (см. Рис. 27 и Рис. 38). Нагрев до $T_a=180^\circ\text{C}$ не вызывает заметных изменений в структуре аморфных образцов. Кристаллизация наблюдается при дальнейшем

увеличении T_a . При непрерывном нагреве в калориметре кристаллизация аморфных образцов происходит в интервале $260\div 270^\circ\text{C}$ для скоростей нагрева от 5 до $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, см. Рис. 43. Величина интегрального теплового эффекта кристаллизации составляет 7.1 ± 0.6 кДж/моль.

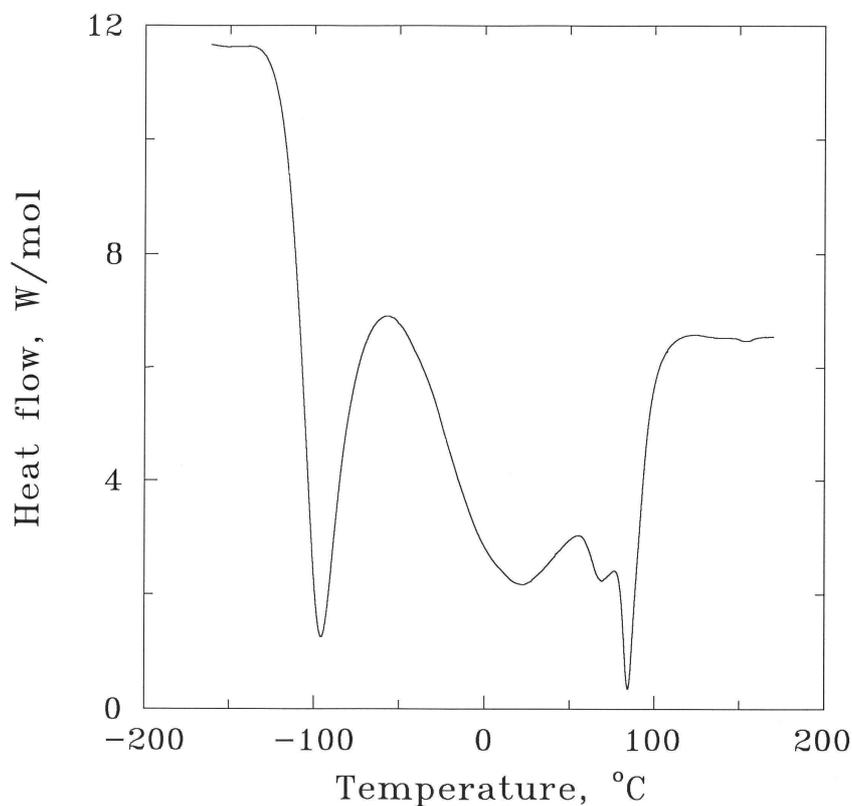


Рис. 42. Температурная зависимость экзотермического теплового потока при нагреве ($20^\circ\text{C}/\text{мин}$) закаленной фазы высокого давления $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$.

Основными кристаллическими фазами, образующимися при кристаллизации, являются алюминий и германий. Некоторые рефлексы на электронограммах и рентгеновских спектрах (Рис. 41 с) можно приписать присутствию фазы AlGe_2 (ASTM номер 26-20); состав этой фазы окончательно не определен, и он может быть также AlGe , как указывалось в [126].

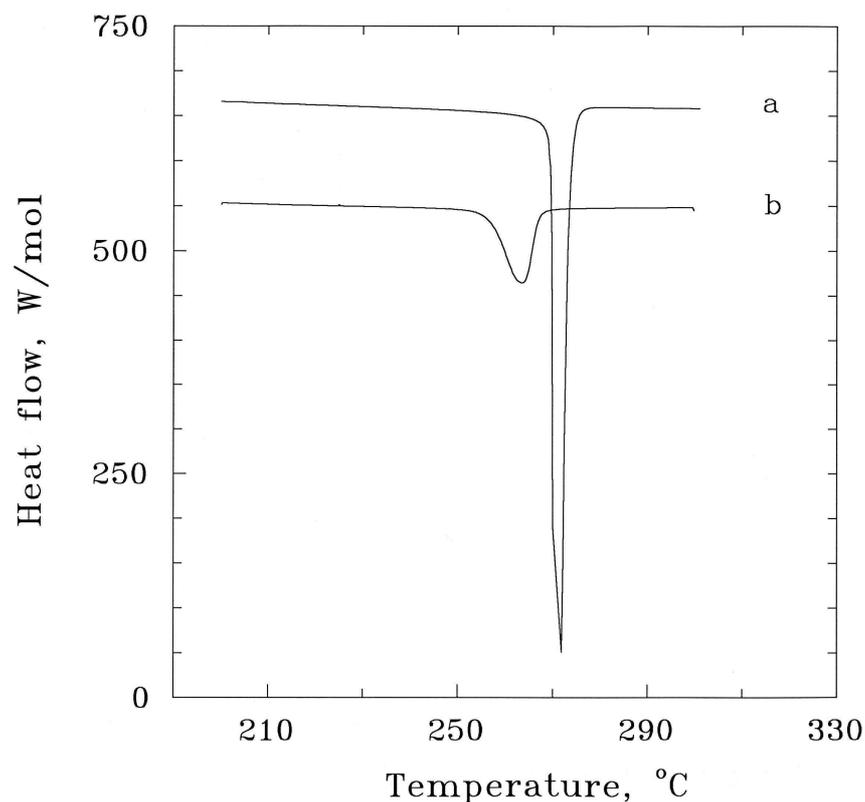


Рис. 43. Температурная зависимость экзотермического теплового потока при нагреве аморфных образцов $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ со скоростями $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ (a) и $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (b).

Нельзя исключить присутствия метастабильной фазы Al_5Ge_3 (ASTM номер 26-19), поскольку некоторые слабые пики на рентгеновском спектре (Рис. 41 (c)) могут принадлежать ей.

2.6 Заключение

В системах Zn–Sb, Cd–Sb, Al–Ge определены составы ФВД, при которых массивный образец ФВД переходит в чисто аморфное состояние. Изменение состава на 1 ат.% приводило к тому, что образец помимо основной аморфной фазы содержал кристаллические включения одного из компонентов сплава. Для систем $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ и $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Ge}_x$ было показано, что аморфное состояние достижимо в интервале концентраций $47.5 \leq x \leq 52.5$ ат. % Sb и $x \leq 30$ ат. % Ge соответственно.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и дилатометрии были определены тепловые и объемные эффекты аморфизации и кристаллизации фаз высокого давления, температурные интервалы

устойчивости аморфного состояния. Наибольшей термической и механической стабильностью из исследованных аморфных материалов обладает сплав $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, он кристаллизуется при температурах выше 300°C . Аморфный сплав $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ внутри интервала устойчивости аморфного состояния испытывает при нагреве два необратимых превращения, которые сопровождаются общим объемным эффектом 5 %.

Судя по форме калориметрических и дилатометрических кривых процесс аморфизации ФВД в системах Ga–Sb, GaSb–Ge и Al–Ge является многостадийным процессом. Однако, для сплавов эквиатомного состава в системе Ga–Sb прямыми нейтронграфическими измерениями и промежуточными закалками было показано, что фаза высокого давления не испытывает фазовых превращений в процессе аморфизации. При аморфизации не было обнаружено также и существенного увеличения ширины рефлексов ФВД, что могло бы свидетельствовать о возникновении механических напряжений и/или деформаций в образце. Мы предполагаем, что обнаруженная многостадийность процесса аморфизации вызвана изменениями ближнего порядка аморфной фазы, происходящими при нагреве. Это предположение, в случае системы Ga–Sb косвенно подтверждается значительными изменениями формы ДСК кривых при изменении состава аморфизирующейся фазы высокого давления.

Удельные объемы ФВД в системе Cd–Sb, определенные по дилатометрическим кривым аморфизации и кристаллизации и непосредственно из рентгенографических измерений совпадают в пределах ошибки измерений. Из этого мы заключаем, что твердофазная реакция, протекающая при нагреве закаленной ФВД, приводит к образованию аморфного сплава без нарушения сплошности массивного образца.

Глава 3. Структура массивных аморфных полупроводников

3.1 Система Zn–Sb

3.1.1 ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Считается достаточно хорошо установленным, что классические аморфные материалы, получаемые скоростной закалкой расплава или осаждением паров, не имеют дальнего порядка, т.е. неупорядочены на атомном уровне [127]. Новые аморфные материалы, которые образуются из кристаллических фаз при твердофазных превращениях, некоторые авторы относят к микро и нанокристаллическим объектам. Однако, недавние исследования методом электронной микроскопии высокого разрешения показали, что аморфизованный под давлением α -кварц является истинно аморфным материалом [128].

Следует подчеркнуть, что нижний предел характерных размеров частицы твердого тела, для которой можно говорить об отсутствии трансляционного порядка, зависит от используемого структурного метода. Метод дифракции электронов имеет перед дифракцией рентгеновских лучей и нейтронов то преимущество, что оперирует на более тонкой шкале размеров. Поэтому главу, посвященную структурным исследованиям, мы хотим начать именно с результатов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии.

Образец закаленной δ -фазы $Zn_{41}Sb_{59}$ (синтез δ -фазы описан в Главах 1 и 2) нагревали от температуры жидкого азота до комнатной для достижения аморфного состояния. От аморфной таблетки на проволочной пиле отрезали пластинки толщиной 0.3 мм. Чтобы получить фольги для просвечивающей электронной микроскопии пластинки утончали электрохимическим методом в растворе фтористой и уксусной кислот. Образцы аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ оказались достаточно хрупкими, поэтому их зажимали в держателе образца между двумя медными сеточками. Держатель образца (GATAN) имеет низкотемпературную

приставку, что позволяло охлаждать образец в колонне микроскопа JEOL-100CX во время измерений до температуры ~ 220 К.

Светлопольное изображение образца и соответствующая ему картина электронной дифракции представлены на Рис. 44 (а) и (с). Нет никаких признаков присутствия кристаллической фазы в образце. На дифрактограмме присутствуют лишь диффузные галло, характерные для аморфной фазы. Волновые вектора обоих галло соответствуют волновым векторам максимумов на нейтронограммах, полученных от массивного аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ [129]. Микрофотография и дифрактограмма похожи на те, что наблюдались ранее для металлических стекол, получаемых закалкой из расплава [130]. Мы приходим к выводу, что исследованный образец сплава $Zn_{41}Sb_{59}$ является аморфным.

Нагрев образца электронным пучком во время измерений приводит к кристаллизации облученной части образца (Рис. 44(b)).

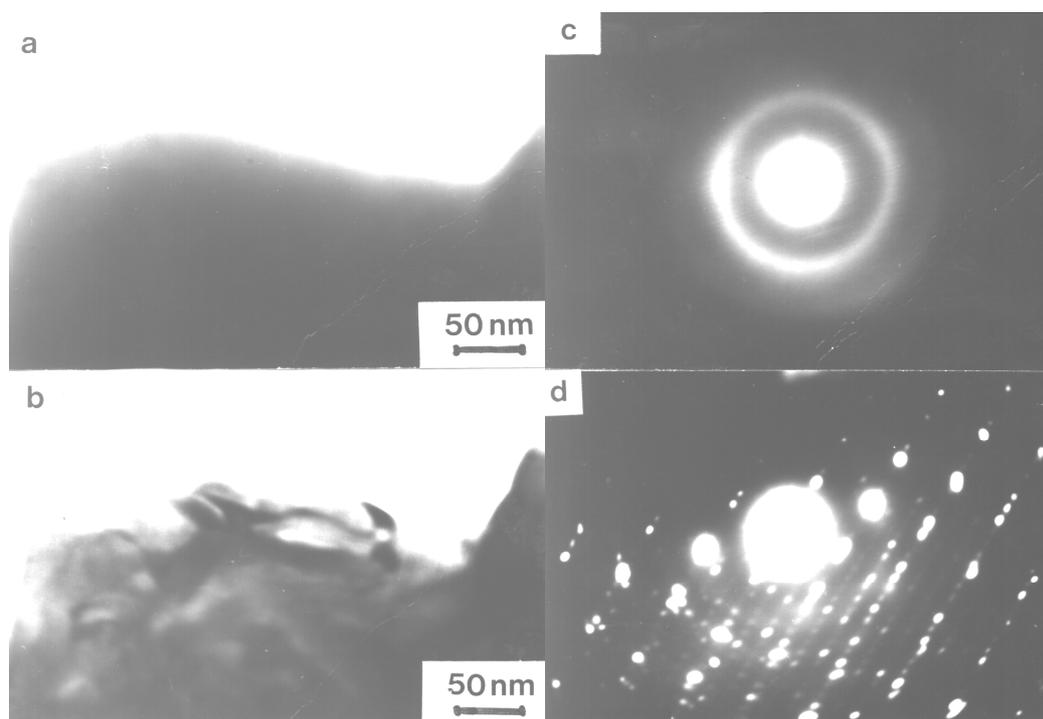


Рис. 44. Микрофотографии аморфного сплава $Zn_{41}Sb_{59}$ (а) и таже область образца после кристаллизации (b); соответствующие картины электронной дифракции (с) и (d)

Образование кристаллических зерен $ZnSb$ показано на электронограмме, Рис. 44(d). Кристаллизация образца происходит очень быстро, и за движением

фронта кристаллизации невозможно проследить глазом. На Рис. 44(b) и 1(d) показаны структура и дифрактограмма той же области образца, что и на Рис. 44(a) после 1 минуты наблюдения. Кристаллизация аморфной фазы в системе Zn-Sb сопровождается значительным выделением тепла, 6.7 кДж/моль (см. Главу 2). При достаточно низкой теплопроводности полупроводниковой аморфной матрицы такое тепловыделение будет приводить к дополнительному нагреву участка образца, облученного электронным пучком, и кристаллизации окружающей его аморфной матрицы.

3.1.2 ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР АМОРФНОГО $Zn_{41}Sb_{59}$

Образцы фазы высокого давления (δ) состава $Zn_{41}Sb_{59}$ в форме таблеток диаметром 7 мм и 2 мм высотой были синтезированы из сплава того же состава при $P=7$ ГПа и $T=623$ К.

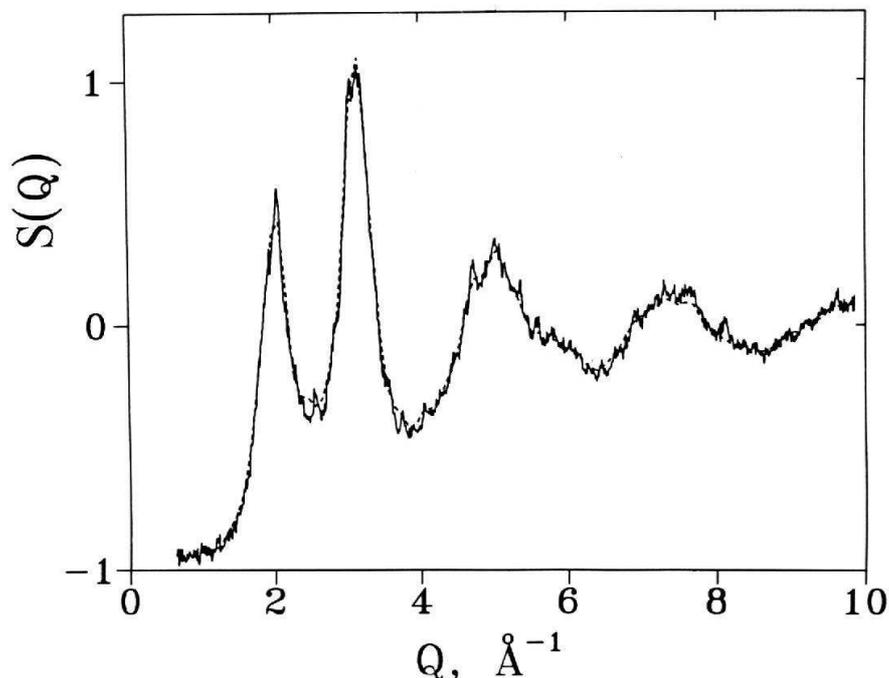


Рис. 45. Структурный фактор $S(Q)$ аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$. Сплошной линией показан экспериментальный спектр, а пунктиром дана подгонка по методу MCGR (см. текст).

После термобарической закалки таблетки δ -фазы нагревали до комнатной температуры и подвергали рентгеновскому анализу, который подтвердил аморфное состояние каждой таблетки.

На Рис. 45 представлен структурный фактор $S(Q)$ аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$. Он был получен из экспериментальной дифракционной картины после введения поправок с помощью пакета программ, разработанного в Студсвике (см. [60]). Как видно из Рис. 45, спектр в дополнение к аморфной компоненте содержит и кристаллическую компоненту. Ее вклад невелик и кривую $S(Q)$ можно обрабатывать. Точная идентификация слабых Брэгговских пиков достаточно сложна, но большинство из них относятся к рефлексам от избыточного Zn.

Цинк и сурьма рассеивают нейтроны в основном когерентным образом ($\sigma_{coh}=4.054$ b, $\sigma_{inc}=0.077$ b для Zn и $\sigma_{coh}=3.999$ b, $\sigma_{inc}=0.3$ b для Sb (b = барн) [59]). Заметим, что σ_{coh} являются почти одинаковыми для обоих компонентов, т.е. вносят в $S(Q)$ одинаковый вклад и являются неразличимыми для нейтронов.

ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АМОРФНОГО $Zn_{41}Sb_{59}$ И БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК СПЛАВА

Функция радиального распределения (RDF), $g(r)$, аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ была рассчитана с помощью обратного метода (MCGR) (см. [60]). Суть этого метода заключается в следующем, в реальном пространстве генерируется некоторая функция $g(r)$ (причем ограничения в r -пространстве отсутствуют). Ее изменяют случайным образом методом Монте Карло и ее фурье-образ сравнивают с экспериментальным структурным фактором $S(Q)$. Процедуру останавливают, когда различие между экспериментальным и расчетным $S(Q)$ не превышает требуемой величины. При этом минимально допустимое расстояние между атомами задается как параметр системы. При переходе от r -пространства к Q -пространству не возникает проблем с обрывом функции, как это имеет место при прямом переходе от экспериментального Q -пространства к r -пространству. Поэтому рассчитанная по методу MCGR функция $g(r)$ равна

нулю вплоть до заданного минимально допустимого расстояния между атомами.

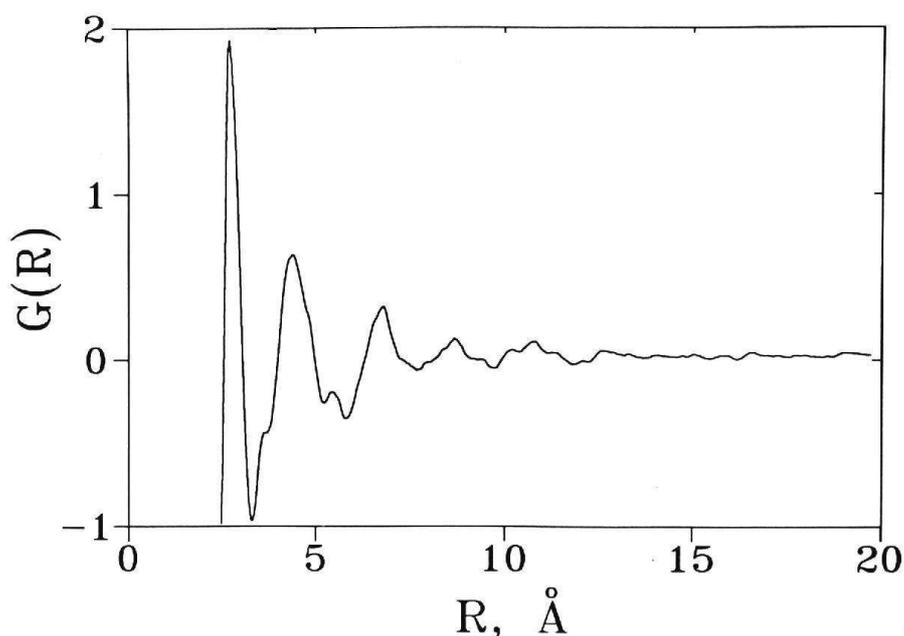


Рис. 46. Средняя функция радиального распределения $G(r)$ аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$, полученная по методу MCGR (см. текст).

Аппроксимация экспериментального $S(Q)$ спектра по методу MCGR дана на Рис. 45 пунктирной линией. Линия аппроксимации совпадает с экспериментальными точками в пределах погрешности измерений за исключением областей, где имеется небольшой вклад от рефлексов кристаллической фазы. Кривая $g(r)$ дана Рис. 46. На ней имеется четкий первый пик, которому соответствует координационное число 4.7. Эта величина сравнима с координационным числом равновесного кристаллического соединения ZnSb.

Для стекол существует эмпирическое правило, согласно которому локальная атомная конфигурация в стекле похожа на атомную конфигурацию по крайней мере одной из кристаллических форм этого материала [131]. В кристаллическом ZnSb каждый атом окружен четырьмя атомами, причем один из этих атомов является атомом того же типа, что и центральный, а три других — это атомы другого типа. Расстояния от центрального атома до вершин

тетраэдра лежат в интервале между 2.6 и 2.8 Å. Кроме того, за пределами тетраэдра имеется атом другого типа на расстоянии около 2.9 Å от центрального. Другие межатомные расстояния равны соответственно 3.6, 4.0, 4.2, 4.4-4.6, 5.1 и 5.3 Å. Для наглядности на Рис. 47 часть элементарной ячейки соединения ZnSb. Происхождение пиков *RDF* (Рис. 46) при 2.8, 3.6, 4.2, 4.7 и 5.3 Å можно объяснить, предположив, что ближний порядок в аморфном сплаве похож на локальный порядок атомов в кристаллическом ZnSb.

Из сказанного выше мы заключаем, что локальная атомная конфигурация в массивном аморфном сплаве $Zn_{41}Sb_{59}$ является тетраэдрической, но тетраэдры искажены и проникают один в другой (центральный атом каждого тетраэдра является также вершиной другого, см Рис. 47).

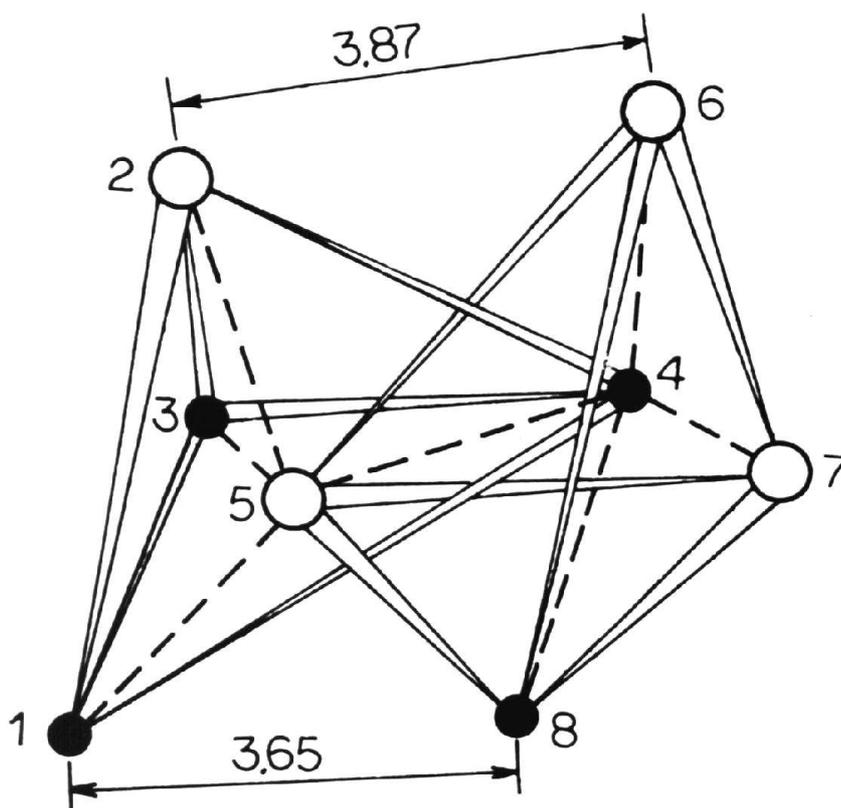


Рис. 47. Локальное атомное расположение атомов в структуре кристаллического ZnSb (см. [82]). ● – атомы Zn ○ – атомы Sb.

Этот тип ближнего порядка для аморфных веществ ранее не наблюдался. Следует заметить, что функция $g(r)$ (Рис. 46) имеет достаточно сложную

структуру в отличие от $g(r)$ других аморфных полупроводников с локальной тетраэдрической координацией [132]. Более того, разрешение в r -пространстве, доступное в данном эксперименте, ограничено (из-за малого $Q_{\max}=10 \text{ \AA}^{-1}$) величиной $\Delta r=2\pi/ Q_{\max}\approx 0.6 \text{ \AA}$, и можно ожидать, что при лучшем разрешении будет наблюдаться еще более сложная структура $g(r)$. В частности, по аналогии с кристаллическим ZnSb можно ожидать расщепления первого пика RDF .

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО $Zn_{41}Sb_{59}$ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО МОНТЕ КАРЛО

Для моделирования атомной структуры аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ был применен метод обратного Монте Карло (Reverse Monte Carlo, RMC). Подробно этот алгоритм описан в работе Макгреви и Хова [133]. Методика RMC в многом похожа на стандартный Metropolis Monte Carlo анализ, но в отличие от последнего минимизируется не энергия, а различие между экспериментальным и расчетным структурным фактором. В этом методе моделируются положения определенного количества атомов, находящихся в ограниченном пространстве (т.н. «коробке»). Для вычисления парных корреляционных функций $g(r)$ и структурного фактора используются периодические граничные условия. Случайные перемещения атомов производят до тех пор, пока не будет достигнуто согласие, в пределах погрешности измерения, между расчетным $S(Q)$ и экспериментальными данными. В качестве критерия соответствия расчетного структурного фактора $S_{cal}(Q)$ экспериментальным данным была выбрана величина χ^2 , определяемая по следующему выражению

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m [S_{cal}(Q_i) - S_{exp}(Q_i)]^2 / \sigma(Q_i)^2$$

где суммирование производится по всем m экспериментальным точкам, каждая из которых имеет ошибку $\sigma(Q_i)$. Затем случайно выбранный атом смещали случайным образом при соблюдении наложенных ограничений. Максимальная величина смещения составляла 0.05 \AA . Если новое вычисленное значение χ^2 было меньше предыдущего, то такое смещение принималось, в

противном случае ему приписывалась вероятность $\exp[-(\chi_{new}^2 - \chi_{old}^2)/2]$. Затем случайным образом выбирали следующий атом, и процедуру повторяли до тех пор, пока не достигали требуемого согласия между расчетным и экспериментальным структурными факторами.

Как и в методе MCGR минимально допустимое расстояние между атомами задается как параметр расчета. Поэтому RMC дает $g(r)$, равные нулю при r меньших минимального. Конечная атомная конфигурация сохраняется, полученная трехмерная структура может быть использована для различных физических оценок.

Для RMC моделирования в качестве исходных использованы две различные атомные конфигурации. В первой атомы располагали чисто случайно, а во второй они находились в позициях кристаллической решетки соединения ZnSb [82], необходимого состава $Zn_{41}Sb_{59}$ добились, заменив случайным образом часть атомов цинка на атомы сурьмы. В дальнейшем первую модель мы будем называть «случайной», а вторую «кристаллической». В проведенных расчетах моделировалось положение 3456 атомов, что в случае кристаллической модели соответствовало блоку из $6 \times 6 \times 6$ элементарных ячеек. Обе модели позволили добиться одинаково хорошего соответствия с экспериментальными данными и дали то же общее координационное число, что и метод MCGR. Парциальные функции радиального распределения $g_{ij}(r)$, полученные для «случайной» модели почти не отличались друг от друга.

Атомная конфигурация, полученная из «кристаллической» модели обладает высокой степенью химического порядка, показанные на Рис. 48 парциальные функции радиального распределения отличаются друг от друга. Видно, что первый пик RDF расщеплен.

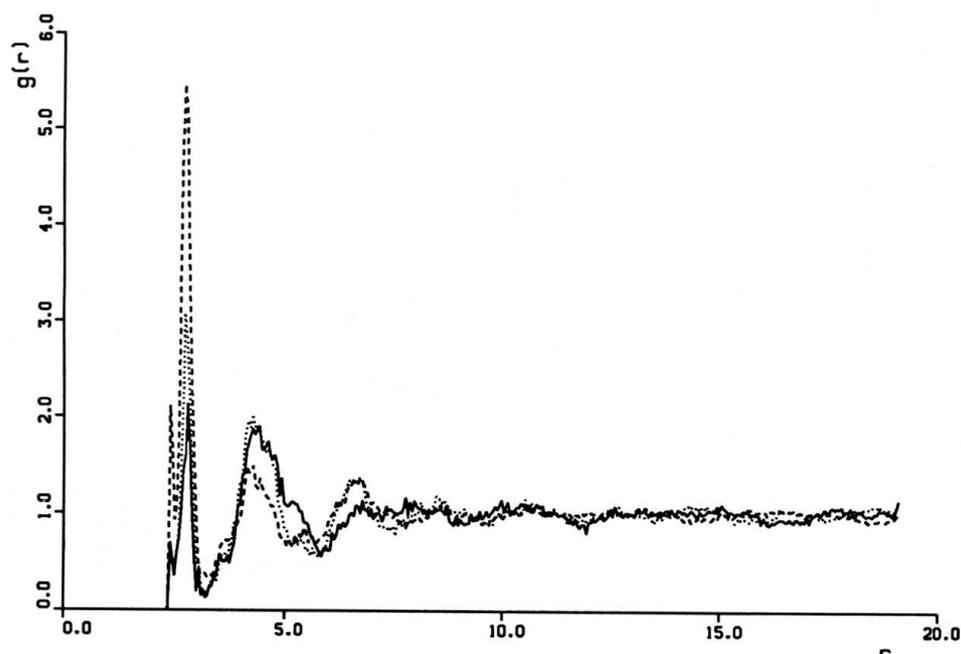


Рис. 48 Парциальные функции радиального распределения $g_{ij}(r)$, рассчитанные для аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ по методу RMC для «кристаллической» модели: —, Zn-Zn; ----, Zn-Sb; Sb-Sb.

На Рис. 49 (a) и (b) показана проекция на плоскость bc плотности распределения атомов в кристаллической структуре соединения ZnSb и для RMC расчета по «кристаллической» модели соответственно. Атомная конфигурация сохранила в процессе моделирования дальний порядок исходной кристаллической структуры, но стала локально разупорядоченной. Среднеквадратичное смещение атомов равно 0.84 \AA , или около 30 % от межатомного расстояния, и полученная «кристаллическая» структура является аморфной. Для «случайной» модели на проекциях аналогичных показанным на Рис. 49(b) для «кристаллической» модели никаких особенностей в распределении атомной плотности не наблюдается.

На Рис. 50 приведены для сравнения экспериментальный $S(Q)$ и рассчитанный для кристаллического кластера с размером $6 \times 6 \times 6$ элементарных ячеек. Последний был получен фурье-трансформацией соответствующей $g(r)$. Пульсации расчетного структурного фактора связаны с обрывом функции $g(r)$ для кристаллического кластера. Основные особенности экспериментального спектра и рассчитанного для кристаллического кластера ZnSb совпадают по

положению. Это говорит о том, что локальное расположение атомов в обеих структурах должно быть похожим. Рис. 50 наглядно показал, что линейный размер кристаллических кластеров, если такие и существуют, должен быть достаточно малым, около двух элементарных ячеек, в противном случае пики расчетного структурного фактора будут гораздо уже экспериментальных. По полуширине ΔQ_1 первого пика структурного фактора можно рассчитать, используя формулу Шеррера $\Delta x_1 = 2\pi/\Delta Q_1$, корреляционную длину Δx_1 , т.е. характерный размер упорядоченной области. В нашем случае $\Delta x_1 = 11 \text{ \AA}$, что типично для аморфных материалов.

Следует подчеркнуть, что моделирование по методу RMC является чисто математической процедурой. Она позволяет генерировать атомные конфигурации, структурный фактор которых достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальную зависимость $S(Q)$. На систему при таком моделировании не накладывается никаких жестких ограничений (в особенности, нет минимизации энергии). Для выбора правильного решения, следовательно, необходимы дополнительные соображения.

Как говорилось выше, для моделирования по методу RMC в качестве исходных были использованы две различные атомные конфигурации, первая полностью неупорядоченная и вторая – кристаллическая. Конечная атомная конфигурация во втором случае сохраняла дальний порядок исходного кристалла. Несмотря на такое существенное различие, обе модели могут иметь физический смысл, но соответствовать различным механизмам твердофазной аморфизации.

Можно представить себе такой механизм аморфизации, при котором беспорядок создается путем хаотического смещения атомов вблизи их равновесного положения в кристаллической решетке (вызванного облучением или пластической деформацией). Дальний порядок исходной кристаллической фазы будет при этом нарушен, но не исчезнет полностью. Для такого типа превращений «кристаллическая» модель представляется вполне применимой.

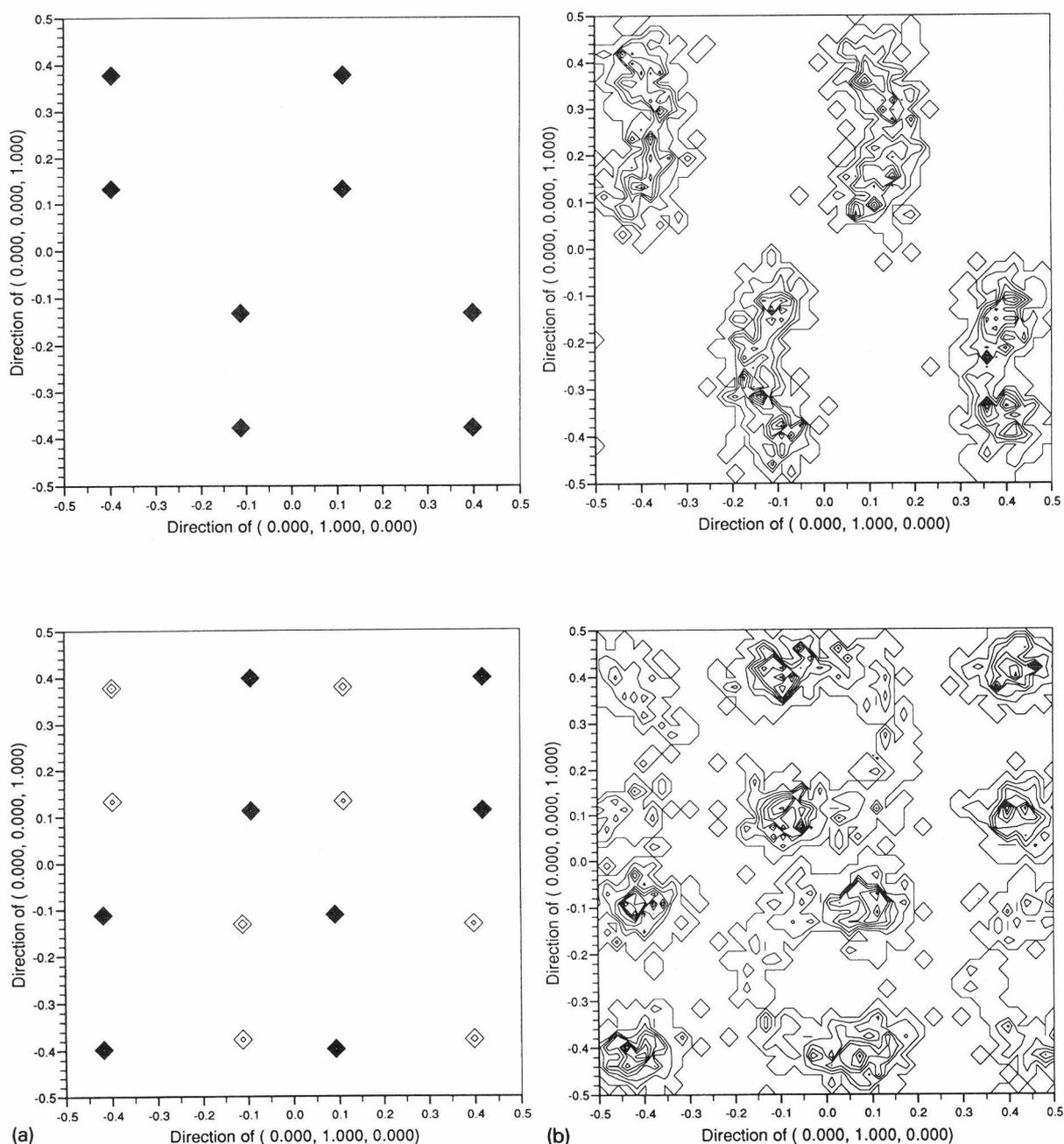


Рис. 49. Проекция атомной плотности для атомов Zn и Sb на плоскость *bc* (верхние и нижние рисунки соответственно) элементарной ячейки: (a) кристалл ZnSb и (b) результат RMC моделирования по «кристаллической» модели для образца Zn₄₁Sb₅₉. Заселенность показана с помощью шкалы «черный – белый», черным символам соответствует коэффициент заполнения равный 1, а белым символам нулевая заселенность. Атомы Zn и Sb не различаются.

Твердофазные превращения такого типа не должны приводить к существенному изменению ближнего порядка, и объемный эффект таких реакций будет небольшим. Как было показано в [134, 135] при облучении

интерметаллических соединений ионами Кг критическая величина роста параметров решетки необходимая, для того, что бы вызвать аморфизацию составила 1–2 %. Перед резким переходом в аморфное состояние [136, 137] при гидрировании поликристаллов Si and Zr_3Al наблюдался рост параметров решетки того же порядка, что и предыдущем случае.

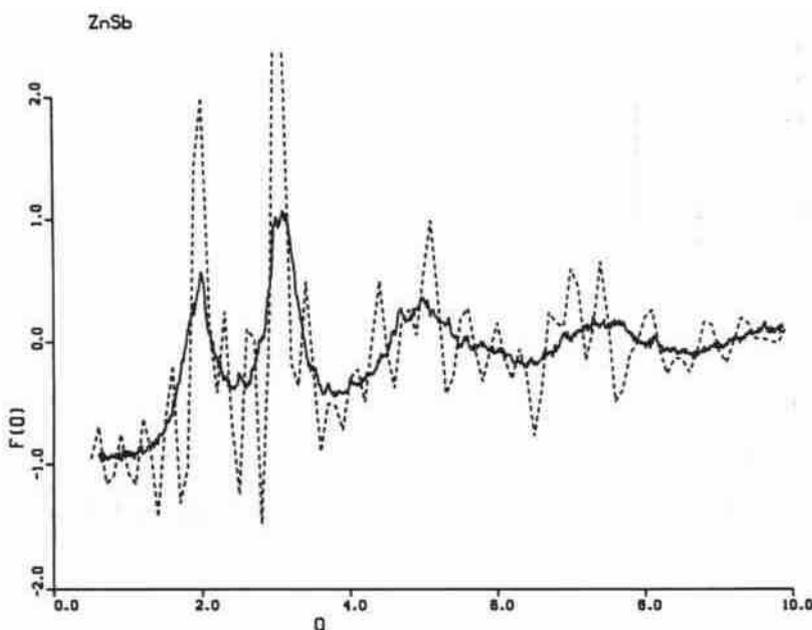


Рис. 50. Структурный фактор аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$, — экспериментальные данные; - - - $S(Q)$, рассчитанный путем фурье-трансформации $g(r)$ кристаллического кластера размером $6 \times 6 \times 6$ элементарных ячеек (см. текст).

В случае твердофазной аморфизации фазы высокого давления $Zn_{41}Sb_{59}$ происходит увеличение удельного объема на величину около 20 %, что вызвано переходом металлического кристалла в полупроводниковую аморфную фазу. Кроме того, превращение происходит при относительно низкой температуре, 200 К (см. [76]). Превращение этого типа сопровождается изменением типа межатомной связи и ближнего порядка, что приводит к разрушению дальнего порядка исходной металлической фазы высокого давления. Это превращение происходит при температуре достаточно низкой, чтобы была возможна диффузия на большие расстояния, и происходил рост зерен равновесной кристаллической фазы, и приводит к образованию чисто аморфного сплава. Поэтому результаты расчета по «случайной» модели представляются более предпочтительными в случае массивного аморфного сплава $Zn_{41}Sb_{59}$.

3.1.3 Выводы

Полученные экспериментальные результаты и модельные расчеты позволяют сделать следующие выводы относительно структуры исследованного сплава $Zn_{41}Sb_{59}$. Его ближний порядок похож на локальный порядок равновесного кристаллического соединения $ZnSb$. Локальная атомная конфигурация является в основном тетраэдрической, но тетраэдры сильно искажены и проникают друг в друга. Эффективное координационное число для аморфного сплава равняется 4.7, что близко к координационному числу кристалла $ZnSb$, 5. Такой тип ближнего порядка впервые наблюдается для аморфных веществ.

Длина корреляции (характерный размер упорядоченной области) составила $\sim 11 \text{ \AA}$, что не превышает двух длин ребра элементарной ячейки кристалла $ZnSb$. Поэтому исследованный сплав следует отнести к массивным аморфным материалам.

3.2 Система Ga–Sb

3.2.1 СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР И ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АМОРФНОГО GaSb

Вопрос о том, соответствуют ли аморфные состояния, получаемые с помощью разных методик (скоростная закалка из расплава, осаждение паров на холодную подложку, размол в шаровых мельницах и другие методы твердофазной аморфизации) одному и тому же термодинамически равновесному состоянию или нет, остается нерешенным.

Одним из удобных модельных объектов для ответа на поставленный вопрос является массивный аморфный полупроводник GaSb, получаемый из фазы высокого давления. Во-первых, он имеет тот же химический состав, что и равновесная фаза низкого давления. Это позволяет проводить прямое сравнение их локальных атомных структур. Во-вторых, аморфные пленки GaSb были получены методом напыления и исследованы методом дифракции

рентгеновских лучей [132]. Можно, таким образом, сравнить аморфные состояния, получаемые различными методами.

В последующих параграфах мы сравним экспериментально измеренный структурный фактор, $S(Q)$, и рассчитанную по нему функцию радиального распределения, $RDF(r)$, с такими же зависимостями для a -GaSb, полученного напылением. Для анализа характера ближнего и среднего порядка в a -GaSb будет проведено сравнение $S(Q)$ с имеющимися в литературе структурными факторами для a -Si, a -Ge, a -C и a -Zn₄₁Sb₅₉.

В качестве исходного материала был использован монокристалл кубической фазы (тип ZnS) GaSb-I равновесной при нормальных условиях. Для того чтобы избежать возможной текстуры в конечном аморфном материале, куски монокристалла истирали в порошок в агатовой ступке. Из порошка прессовали таблетки диаметром 8 мм и высотой 2.2 мм. Процедуры синтеза фазы высокого давления GaSb-II и ее закалки подробно описана в Главе 1, см. Таблицу 1. Однофазное состояние (GaSb-II) каждой закаленной таблетки проверяли рентгенографически (ДРОН-2.0, CuK_α излучение, 100 К). Для достижения аморфного состояния каждую таблетку нагревали до комнатной температуры со скоростью 20 К/мин и снова подвергали рентгеновскому анализу. В согласии с нашими предыдущими наблюдениями, такая процедура приводила к полной аморфизации таблеток. Общая масса образца, приготовленного для нейтронных исследований, составила около 4 г. Плотность a -GaSb $\rho_0 = 5.45 \pm 0.05$ г/см³ = 0.0343 ± 0.003 атом/Å³ оценили по величине объемного эффекта кристаллизации, -3%, в фазу GaSb-I ($\rho_0 = 5.61$ г/см³). Измерения проводили, нагревая аморфные образцы при атмосферном давлении в термомеханическом анализаторе PE TMA 7.

Эксперименты по дифракции нейтронов проводились на дифрактометрах LAD импульсного нейтронного источника ISIS (RAL, UK) и SLAD на реакторе R2 Studsvik Neutron Research Laboratory (Sweden), см. Главу 1.

Таблетки α -GaSb помещали в цилиндрическую ванадиевую кассету диаметром 9.5 мм. Измерения проводили в стандартном «orange» криостате при 100 К на дифрактометре LAD, при 78 К и 278 К на SLAD дифрактометре. Каждый эксперимент состоял из четырех измерений: (1) с образцом в кассете, (2) с пустой кассетой, (3) без образца и кассеты (измерение фона) и (4) со стрежнем из ванадия. Ванадий рассеивает нейтроны почти полностью некогерентно, его сечение рассеяния нейтронов надежно определено, и последнее измерение использовалось для нормировки спектров, полученных с образцом. Галлий и сурьма рассеивают нейтроны в основном когерентно ($\sigma_{\text{coh}} = 6.675 \text{ b}$, $\sigma_{\text{inc}} = 0.16 \text{ b}$ для Ga и $\sigma_{\text{coh}} = 3.999 \text{ b}$, $\sigma_{\text{inc}} = 0.3 \text{ b}$ для Sb, где $\text{b} =$ барн [138]).

На дифрактометре SLAD при 78 К был также измерен порошковый образец фазы низкого давления GaSb-I (пространственная группа $F43m$ $a=6.0961 \text{ \AA}$) для сравнения с результатами полученными для α -GaSb.

На Рис. 51 представлен структурный фактор $S(Q)$, полученный из экспериментальных данных (дифрактометр LAD) после обработки пакетом программ GENIE [139] (разработан и применяется в RAL для обработки экспериментальных данных). Достаточно острые осцилляции спектра $S(Q)$ около $S(Q) = 1$ наблюдаются для значений Q вплоть до 25 \AA^{-1} . Положение и полная ширина на половине высоты (ПШПВ) для первых двух пиков структурного фактора равны соответственно: $Q_1 = 1.78 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta Q_1 = 0.33 \text{ \AA}^{-1}$ и $Q_2 = 3.16 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta Q_2 = 0.60 \text{ \AA}^{-1}$.

определенных по данным рентгеновского рассеяния для напыленных аморфных пленок GaSb [132]. Пики спектра $S(Q)$ асимметричны и имеют определенную тонкую структуру, которая не была обнаружена в [132]. Однако, основные черты спектров аморфного GaSb, приготовленного различными методами в настоящей работе и в [132], в основном похожи.

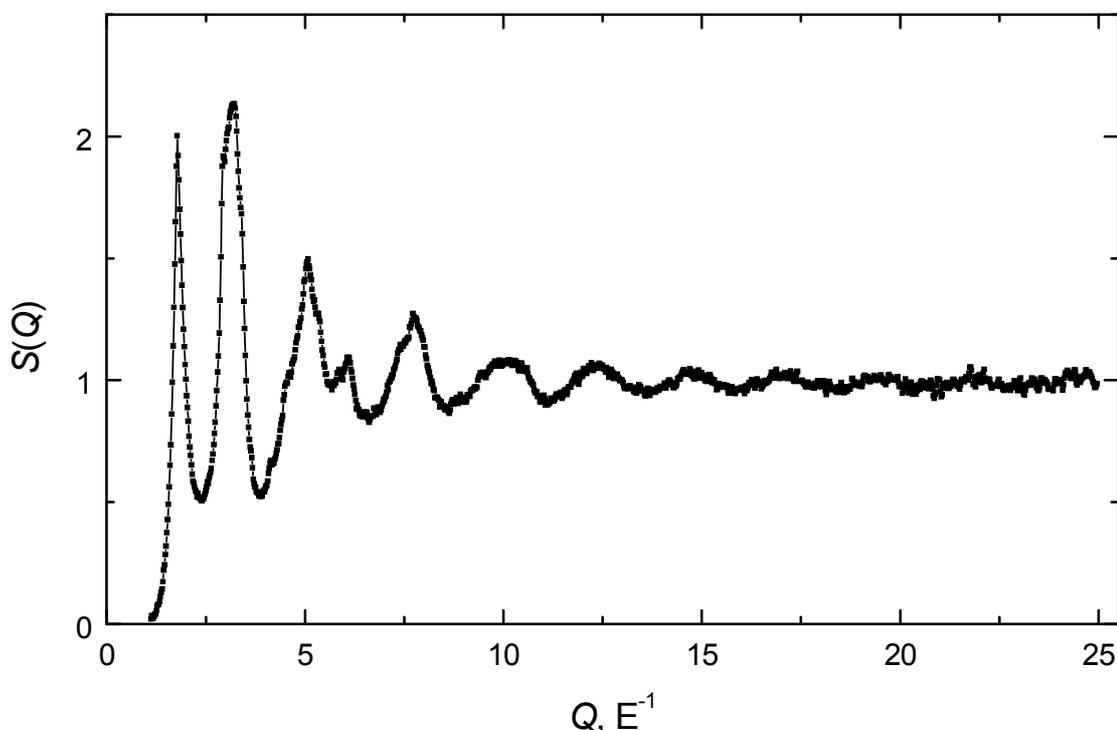


Рис. 51. Структурный фактор $S(Q)$ аморфного GaSb при 100 К. Точки соответствуют экспериментальным данным, а сплошная линия – подгонка по программе GENIE.

Величины Q_1 и Q_2 несколько отличаются от $Q_1 = 1.87 \text{ \AA}^{-1}$ и $Q_2 = 3.19 \text{ \AA}^{-1}$,

Спектры $S(Q)$ аморфного GaSb, измеренные на дифрактометре SLAD при 78 К и 287 К не отличаются друг от друга и совпадают со спектром, измеренным при 100 К (Рис. 51), в пределах экспериментальной ошибки. Мы приходим, таким образом к выводу, что в температурном интервале 78÷287 К в *a*-GaSb не происходит структурных изменений.

Общая функция радиального распределения, $RDF(r)$, показанная на Рис. 52, была получена с помощью фурье-трансформации спектра $S(Q)$ (с $Q_{max} = 25 \text{ \AA}^{-1}$) по стандартной формуле преобразования:

$$\text{Ур. 3} \quad RDF(r) = 4\pi\rho_0 r^2 + \frac{2}{\pi} \int Qr[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$

где ρ_0 есть средняя атомная плотность (в нашем случае $\rho_0 = 0.0343 \text{ атом/\AA}^3$).

Полученные значения положения, r , и ПШПВ, Δr равны соответственно $r_1 = 2.66 \text{ \AA}$ и $\Delta r_1 = 0.30 \text{ \AA}$. При $r > 3 \text{ \AA}$, форма кривой RDF существенно усложняется. На ней имеется пик с главным максимумом при $r_2 = 4.32 \text{ \AA}$ ($\Delta r_2 = 0.54 \text{ \AA}$) и плечом с левой стороны (3.1–3.6 \AA), а также несколько небольших

пиков с максимумами при 4.99, 5.18 и 5.60 Å. На кривой просматриваются широкий пик при 6.67 Å ($\Delta r = 0.93$ Å) с плечом слева при 6.38 Å и небольшой горб при 7.46 Å. Начиная с $r > 8$ Å кривая RDF становится практически бесструктурной.

Координационные числа для первой ($r_1 = 2.66$ Å) и второй ($r_2 = 4.32$ Å) координационных сфер, определенные как площади под соответствующими пиками кривой $RDF(r)$, равны соответственно $n_1 = 3.88$ ($2.15 \leq r \leq 3.08$ Å) и $n_2 = 11.73$ ($3.08 \leq r \leq 4.76$ Å). Эти значения весьма близки к полученным в [132] параметрам напыленных аморфных пленок GaSb: $r_1 = 2.67$ Å, $n_1 = 3.50$ (3.78) и $r_2 = 4.30$ Å, $n_2 = 13.2$. Полученные значения координационного числа $n_1 = 3.88$ отношения $n_2 / n_1 = 3.02$, угла между связями $\alpha = 2 \arcsin (r_2 / 2r_1) = 108.6^\circ$ близки к параметрам структуры с идеальной тетраэдрической координацией, в частности для кристаллической фазы GaSb-I ($n_1 = 4$, $n_2 / n_1 = 3$, $\alpha = 109.5^\circ$).

Расстояние между ближайшими соседями в a -GaSb, $r_1 = 2.66$ Å, равно сумме ковалентных радиусов атомов Ga и Sb, 1.26 и 1.40 Å, соответственно. Такого значения r_1 и следовало ожидать, если предположить, что в a -GaSb как и в кристалле GaSb-I ближайшими соседями являются атомы разных типов. Ковалентные радиусы Ga и Sb сильно отличаются друг от друга, и образование связей между атомами одного типа должно приводить к увеличению разброса в расстоянии до ближайшего соседа в a -GaSb. Этот эффект и был обнаружен в [132] для тонкой пленки a -GaSb.

Оказалось, что разброс расстояний до ближайших соседей в пленке a -GaSb в два раза больше, чем для образцов a -Ge (моноатомное вещество) и a -GaAs (соединение, в котором ковалентные радиусы компонентов почти не отличаются друг от друга), приготовленных тем же способом и исследованных в тех же условиях.

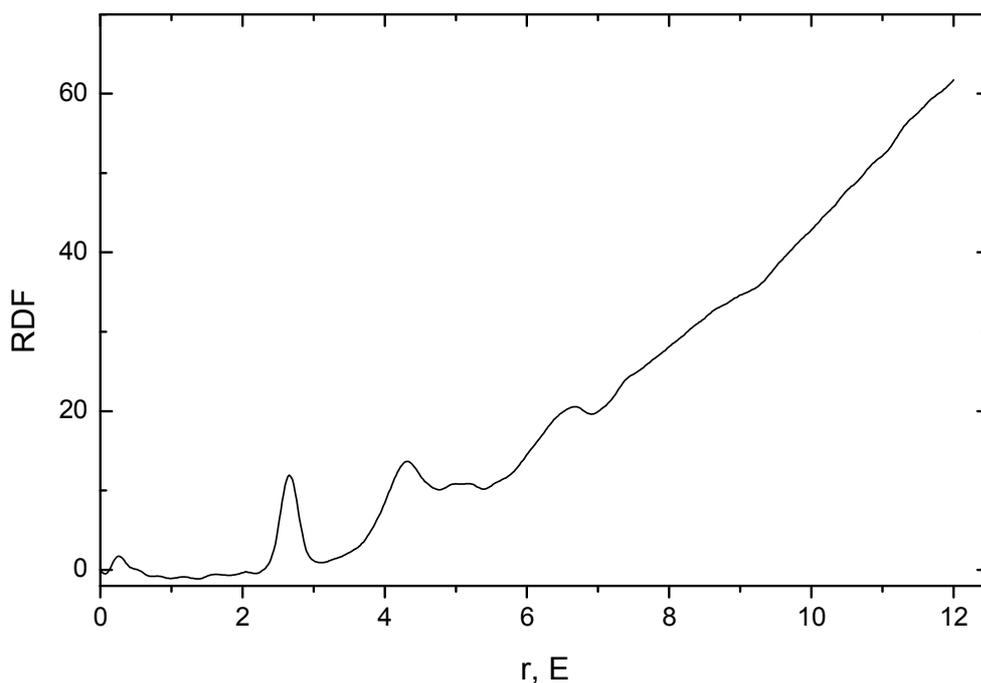


Рис. 52. Общая функция радиального распределения, $RDF(r)$, аморфного GaSb, полученная фурье-трансформацией $S(Q)$ по Ур. 3.

У нашего образца a -GaSb ПШПВ для первого пика $RDF(r)$ равняется $\Delta r_1 = 0.30$ Å, что близко к $\Delta r_1 = 0.278$ Å для a -Ge исследованного методом нейтронной дифракции [140] с близким по величине значением Q_{\max} (25 Å⁻¹ в настоящей работе и 23.2 Å⁻¹ в [140]). Можно предположить, что образец a -GaSb, приготовленный в настоящей работе, имеет более высокую степень химического порядка, чем a -GaSb, исследованный в [132].

Более высокая степень химического порядка a -GaSb, приготовляемого методом твердофазной аморфизации из фазы высокого давления, GaSb-II, может быть вызвана присутствием в последней специфического порядка, своего рода эффекта «памяти». В действительности фаза GaSb-II является

фазой Юм-Розери, для которой характерно отсутствие химического порядка [141].

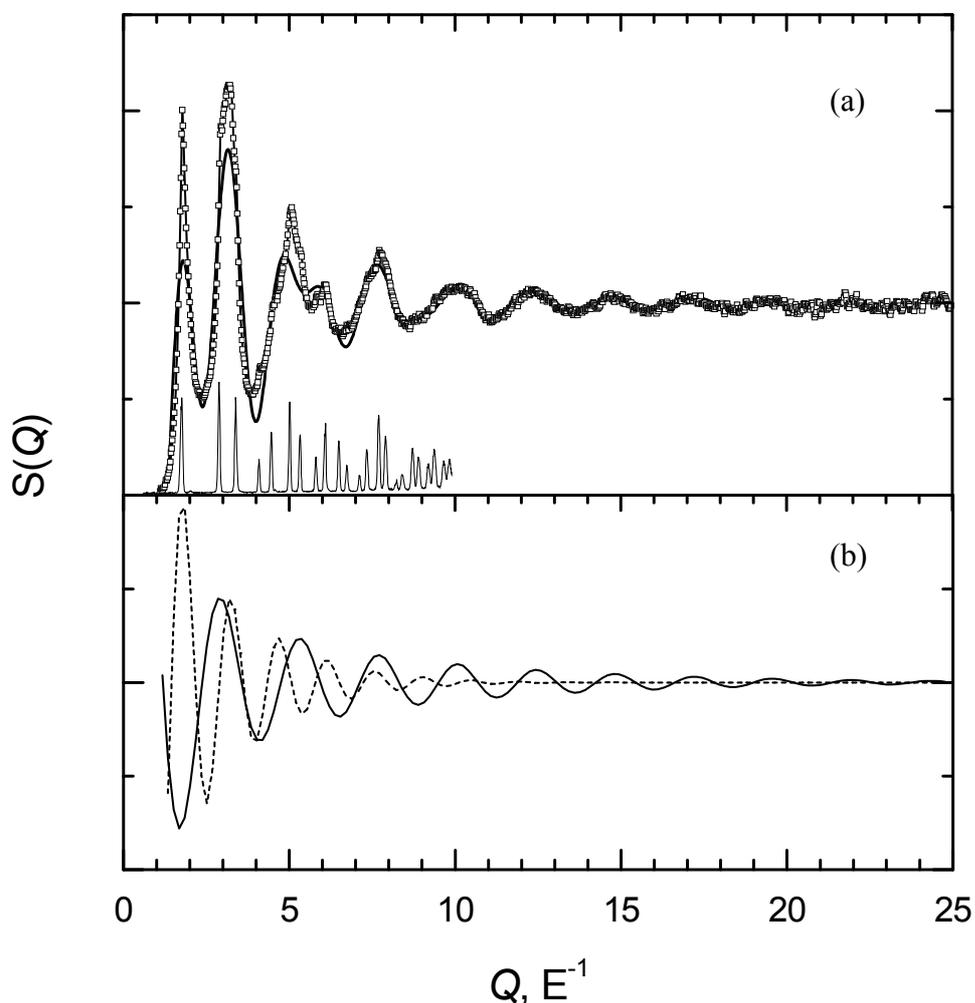


Рис. 53. (а) – Экспериментальные структурные факторы $S(Q)$ для аморфного GaSb (точки) и кристаллической фазы GaSb-I (сплошная кривая внизу) и модельная кривая для a -GaSb, рассчитанная по Ур. 4, (сплошная кривая сверху). (б) – частичные вклады в $S(Q)$ для a -GaSb от (Ур. 4) ближайших атомов (сплошная линия, $r_1 = 2.66 \text{ \AA}$, $n_1 = 3.88$, $\sigma_1^2 = 0.003 \text{ \AA}^2$) и от атомов, находящихся в вершинах тетраэдров (пунктирная линия, $r_2 = 4.32 \text{ \AA}$, $n_2 = 11.73$, $\sigma_2^2 = 0.024 \text{ \AA}^2$).

В процессе синтеза под давлением она образуется из фазы GaSb-I при умеренных температурах, причем времени синтеза (24 часа) едва ли достаточно для достижения равновесного разупорядоченного состояния. Это должно приводить к сохранению определенной степени химического порядка при

переходе GaSb-I \rightarrow GaSb-II, так как при этом в процессе превращения требуется минимальное диффузионное перераспределение атомов. Наличие такого порядка в GaSb-II при ее аморфизации будет способствовать, в свою очередь, образованию связей между атомами разного типа в α -GaSb, т.е. формированию того же типа ближнего порядка, что и в кристаллическом GaSb-I.

Необходимо заметить, что из-за конечной величины Q_{\max} при фурье-преобразовании происходит уширение пиков $RDF(r)$ на величину $\Delta r^{\text{res}} = 3.8 / Q_{\max} = 0.15 \text{ \AA}$ [142]. Истинный разброс расстояний между ближайшими соседями составляет, таким образом,

$$\Delta r_1^{\text{real}} = \sqrt{(\Delta r_1)^2 - (\Delta r^{\text{res}})^2} = 0.26 \text{ \AA}.$$

Расстояния между ближайшими соседями в α -GaSb и GaSb-I отличаются мало, что позволяет провести прямое сравнение их нейтронограмм,

Хотя GaSb-I и является кристаллическим аналогом α -GaSb, как видно из этого рисунка, характерные детали спектра α -GaSb невозможно воспроизвести даже качественно путем размытия (уширения) пиков на спектре GaSb-I. Поэтому представление структуры α -GaSb как набора микрокристаллов GaSb-I не является корректным.

3.2.2 КАЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА

Для того чтобы понять на качественном уровне происхождение пиков спектра $S(Q)$ для аморфных материалов, воспользуемся простым приближением из [140]:

$$\text{Ур. 4} \quad S(Q) = 1 + \sum n_i \exp(-Q^2 \sigma_i^2) \sin(Qr_i)/Qr_i$$

где r_i есть положение i -ого острого пика на $RDF(r)$, n_i – соответствующее координационное число, а $\exp(-Q^2 \sigma_i^2)$ – фактор Дебая-Уоллера. Для аморфных материалов с тетраэдрическим типом связи вклад первых двух пиков является доминирующим. Мы подразумеваем пики, соответствующие распределению

ближайших соседей (ближний порядок) и соседей следующих за ближайшими (тетраэдрический промежуточный порядок с ребром тетраэдра r_2).

Зависимость $S(Q)$ для a -GaSb, показанную на Рис. 53 а сплошной линией, рассчитали с помощью Ур. 4. При этом для r_i и n_i были использованы экспериментальные величины для первых двух пиков RDF , а значения σ_1^2 и σ_2^2 варьировали, чтобы добиться наилучшего согласия с экспериментальным $S(Q)$, и получили $\sigma_1^2 = 0.003 \text{ \AA}^2$ и $\sigma_2^2 = 0.024 \text{ \AA}^2$ близкие к параметрам для a -Ge [140].

На Рис. 53 b представлены вклады от членов Ур. 4 с $i = 1$ и 2 в расчетный спектр $S(Q)$. Как видно из сравнения Рис. 53 а и b первый пик спектра $S(Q)$ для a -GaSb (так называемый «первый острый пик») с наличием промежуточного упорядочения атомов. Вклад от этого типа упорядочения в $S(Q)$ остается основным до значений Q вплоть до 7 \AA^{-1} . Второй пик спектра $S(Q)$ (так называемый главный пик) наличием как ближнего, так и промежуточного порядка. Осциляции кривой $S(Q)$ вокруг 1 при $Q > 10 \text{ \AA}^{-1}$ обусловлены существованием лишь ближнего порядка (рассеянием нейтронов на атомах случайно расположенных на расстоянии $r_1 = 2.66 \text{ \AA}$ друг от друга).

По величине ПШПВ для первого острого дифракционного пика и главного пика $S(Q)$ можно рассчитать корреляционные длины $\xi_{CC} = 2\pi / \Delta Q_1 = 19 \text{ \AA}$ и $\xi_{NN} = 2\pi / \Delta Q_2 = 10 \text{ \AA}$, которые относятся к флуктуациям соответственно химического состава и плотности.

3.2.3 СРАВНЕНИЕ С АМОРФНЫМИ GE, Si, C И ZN-Sb

Структура других аморфных материалов с тетраэдрической координацией атомов, a -Ge [140], a -Si [143], a -C [144] и a -Zn₄₁Sb₅₉ [129], была исследована методом дифракции нейтронов и проанализирована с помощью метода обратного Монте Карло. Результаты моделирования методом RMC имеющихся экспериментальных данных и сравнительный анализ структур аморфных Ge, Si и C приведены в [145].

Для того чтобы свести к минимуму влияние различия атомных радиусов и упростить сравнение результатов, полученных нами для α -GaSb, с упомянутыми выше, на Рис. 54 структурные факторы представлены как функция Q/Q_2 , где Q_2 есть положение второго максимума $S(Q)$. Как отмечалось в предыдущем параграфе осцилляции $S(Q)$ при $Q \gg Q_2$ определяются в основном ближним порядком, и потому они практически одинаковы для всех кривых на Рис. 54. Различия в промежуточном порядке должны наиболее четко проявиться при $Q/Q_2 < 1$.

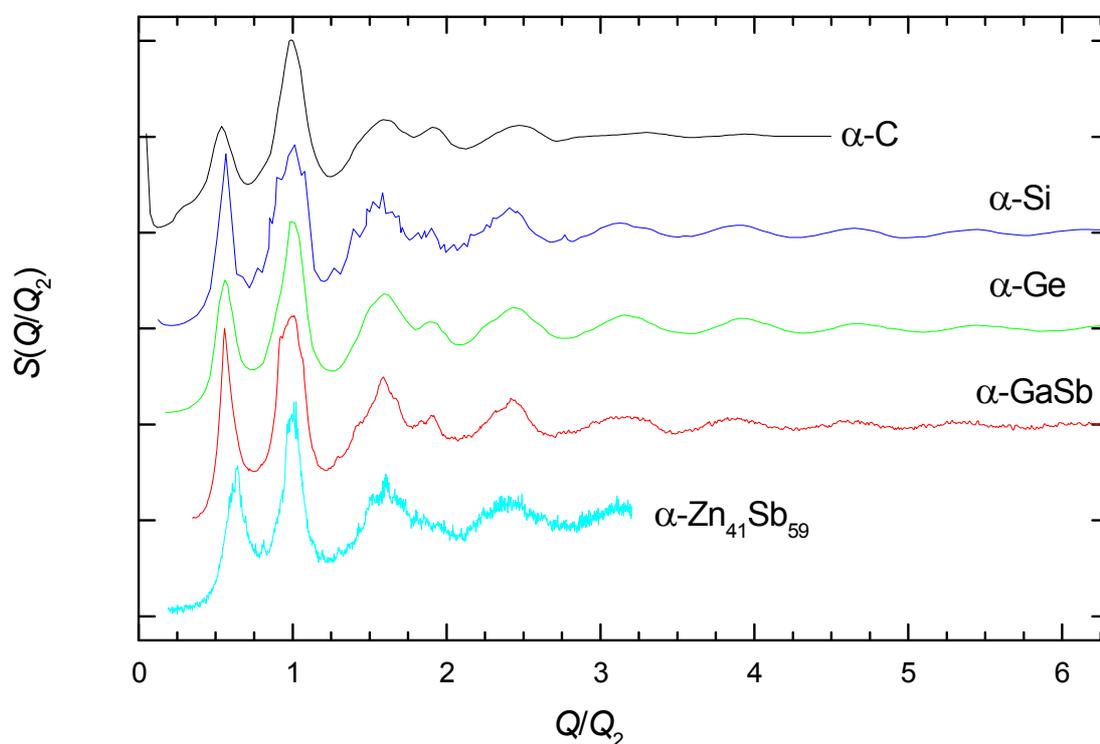


Рис. 54. Экспериментальные нейтронные структурные факторы для $S(Q/Q_2)$ для α -C [144], α -Ge [140], α -Si [143], α -GaSb и α -Zn₄₁Sb₅₉ [129]. Масштаб по оси абсцисс выбран так, что бы положение второго (главного) пика совпадали.

Как видно из Рис. 54 спектры $S(Q/Q_2)$ для аморфных материалов с тетраэдрическим типом связи могут заметно отличаться при $Q/Q_2 < 1$. Так в частности, первый острый дифракционный пик спектра α -C сдвинут влево, а на спектре α -Zn₄₁Sb₅₉ он сдвинут вправо относительно его положения на других кривых.

Моделирование методом RMC показало, что структура a -Ge и a -Si может быть представлена в виде непрерывной алмазоподобной тетраэдрической сетки [145], а для моделирования структурного фактора a -C понадобилось вводить в такую сетку разрывы [145]. Эти отклонения вызваны, скорее всего, присутствием в a -C дефектов типа графита, а в случае a -Zn₄₁Sb₅₉ обусловлены сильной деформацией тетраэдрической сетки.

Все сказанное выше показывает, что спектры $S(Q/Q_2)$ для аморфных материалов с тетраэдрической координацией весьма чувствительны к промежуточному порядку. Спектр $S(Q/Q_2)$ для a -GaSb, как видно из Рис. 54, во всем интервале Q/Q_2 практически совпадает со спектрами a -Ge и a -Si. Можно, таким образом, заключить, что межатомные корреляции в этих веществах также близки, если их представить как функцию r/r_1 . Из этого вытекает, что результаты RMC моделирования для a -Si и a -Ge [145] применимы также и в различных модельных расчетах для a -GaSb (с редуцированными пространственными координатами атомов).

3.2.4 Выводы

Была показана практическая идентичность структур a -GaSb, приготовляемого напылением [132] и путем твердофазной аморфизации. Это позволяет сделать заключение, что оба этих материала относятся к одному и тому же структурному состоянию соединения GaSb, наиболее вероятно, одному из его метастабильных состояний.

Сравнительный анализ структурных факторов a -GaSb и других аморфных материалов с тетраэдрическим типом связи показал, что структура a -GaSb как и структура a -Ge [140] и Si [143] может быть представлена в виде непрерывной случайной сетки почти идеальных тетраэдров.

3.3 Тройной аморфный сплав Ga₃₈Sb₃₈Ge₂₄

3.3.1 СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР И ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА GA₃₈SB₃₈GE₂₄

Для синтеза образца кристаллический порошок сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ подвергался действию высокого давления в 7.7 ГПа и температуры 250°C в течение 24 часов. Далее следовала стандартная процедура закалки до температуры жидкого азота. Для достижения аморфного состояния закаленные таблетки медленно нагревали со скоростью 20 К/мин до ~150°C. Каждую таблетку проверяли на наличие кристаллических включений методом рентгеновского анализа. Хранили аморфные таблетки в дьюаре с жидким азотом.

Эксперимент по дифракции нейтронов проводили на дифрактометре LAD импульсного источника ISIS (Rutherford Appleton Laboratory, UK., см. [61]) по времяпролетной методике. Образец сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ помещали в цилиндрический ванадиевый контейнер с внутренним диаметром 8 мм. Эксперимент по ДН проводили при 100 К в стандартном гелиевом криостате. Как и в случае аморфного GaSb проводили четыре измерения, с образцом в контейнере, с пустым контейнером, без образца и контейнера (измерение фона) и нормировочный эксперимент с использованием ванадиевого стержня диаметром 8 мм.

Трансформацию времяпролетного спектра в структурный фактор $S(Q)$ выполняли с помощью пакета программ коррекции *ATLAS* [146]. Парную функцию распределения $G(r)$ получали фурье-трансформацией спектра $S(Q)$, используя для этого стандартную формулу (с $Q_{\max}=35 \text{ \AA}^{-1}$).

$$\text{Ур. 5} \quad G(r) = 1 + \frac{1}{2\pi\rho_0 r} \int_0^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) \frac{\sin \alpha(Q)}{\alpha(Q)} dQ$$

где ρ_0 есть средняя атомная плотность ($0.03693 \text{ атом/\AA}^3$, что соответствует $5.53 \pm 0.05 \text{ г/см}^3$), а $\alpha(Q) = \pi Q / Q_{\max}$.

Галлий, сурьма и германий рассеивают нейтроны преимущественно когерентно, их сечения рассеяния равны соответственно, $\sigma_{\text{Ga}}^{\text{coh}} = 6.675 \text{ барн}$,

$\sigma_{Sb}^{coh} = 3.90$ барн и $\sigma_{Ge}^{coh} = 8.42$ барн [147]. Поскольку исследуемый сплав является трехкомпонентным, то необходимо оценить вклад от каждого типа атомных корреляций в общую интенсивность рассеяния. Это эквивалентно оценке доли каждого парциального структурного фактора $S_{ij}(Q)$ в общий $S(Q)$ и парциальных парных функций распределения в $G(r)$.

Такую оценку можно сделать используя следующее выражение из [148]:

$$\text{Ур. 6} \quad S(Q) = \sum_{ij} \sqrt{x_i x_j \sigma_i^{coh} \sigma_j^{coh}} S_{ij}(Q)$$

где суммирование производится по всем различным типам атомных пар (i,j) , x_i есть концентрация атома типа i . Парциальный структурный фактор $S_{ij}(Q)$ связан с парциальной парной функцией распределения $G_{ij}(r)$ следующим выражением [148]:

$$\text{Ур. 7} \quad S_{ij}(Q) = \delta_{ij} + 4\pi\rho_0 \sqrt{x_i x_j} \int_0^{\infty} [G_{ij}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} r^2 dr$$

Относительные веса переменной части парциальных структурных факторов даны в Таблица 6, и как мы видим ни одним из типов атомных корреляций пренебречь нельзя.

Таблица 6. Относительные веса различных атомных пар, дающих вклад в общий структурный фактор и функцию радиального распределения аморфного сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$.

Ga-Ga	Ga-Ge	Ga-Sb	Ge-Ge	Ge-Sb	Sb-Sb
0.25	0.17	0.19	0.12	0.13	0.14

На Рис. 55 и Рис. 56 (а) показаны полученный из эксперимента структурный фактор $S(Q)$ и общая функция радиального распределения аморфного сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Полученные экспериментальные данные

наглядно показали, исследованный нами материал является чисто аморфным. Дифракционных пиков характерных для кристаллических включений не было обнаружено даже на дифрактограммах для больших углов рассеяния, где разрешение достигает $\Delta Q / Q = 0.6\%$. Существовала возможность, что образец $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ не является однородным аморфным материалом и состоит из смеси кластеров двух типов аморфного GaSb и аморфного Ge. Для проверки аморфный образец того же состава был исследован методом малоуглового рассеяния нейтронов [149]. Сильного сигнала, которого можно было ожидать для смеси двух компонентов GaSb и Ge (аморфный Ge имеет высокую амплитуду рассеяния нейтронов на единицу объема по сравнению со средней амплитудой для сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$), нам обнаружить не удалось. Мы приходим, поэтому к заключению, что исследованный образец $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ является не только аморфным, но и гомогенным.

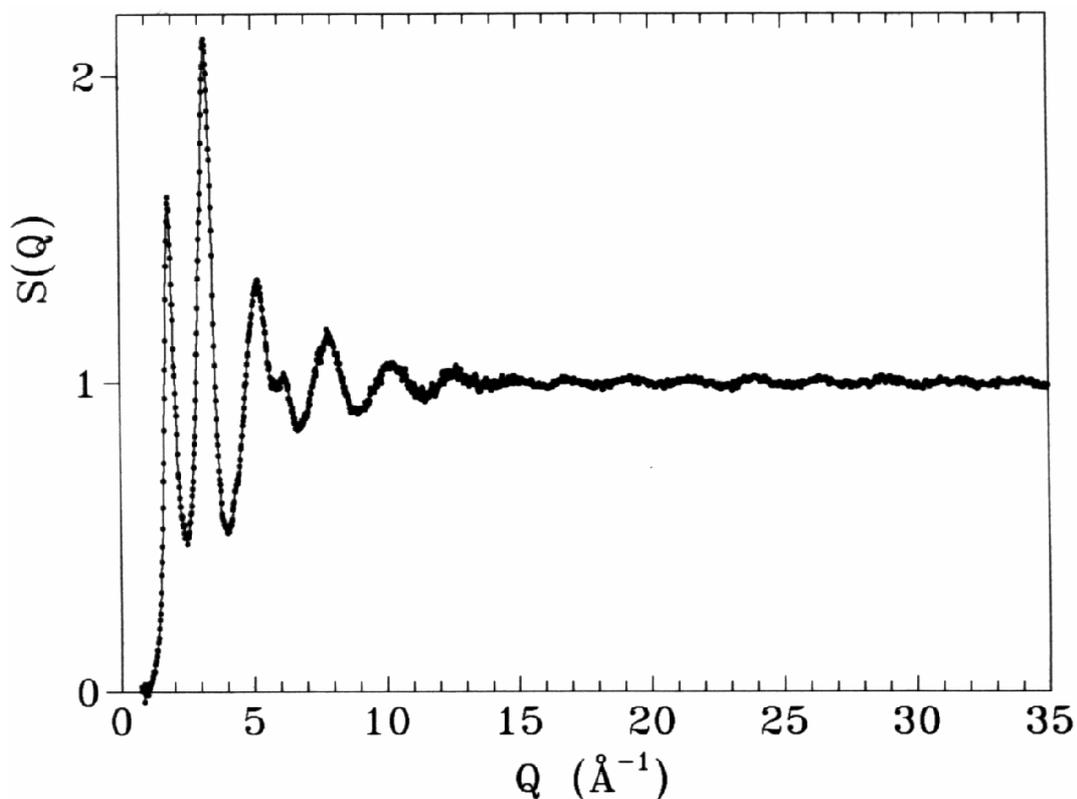


Рис. 55. Структурный фактор $S(Q)$ аморфного $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ при 100 К.

Если сравнить формы спектров $S(Q)$ аморфного $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, полученного тем же способом аморфного GaSb [150] и аморфного Ge , получаемого методом напыления [140], то окажется, что они очень похожи. Это указывает на то, что все три аморфных материала имеют подобную структуру тетраэдрического типа. Положения пиков $S(Q)$, однако, различаются.

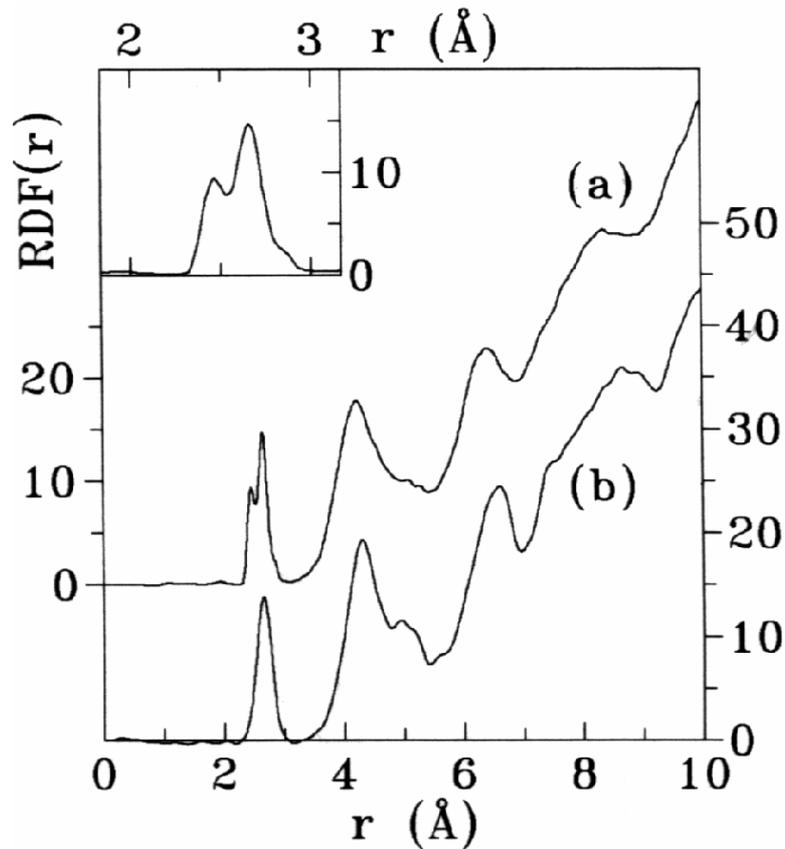


Рис. 56. Общая функция радиального распределения, $RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 G(r)$, для аморфных сплавов $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ (a) и (b) GaSb [150] при 100 К. На врезке в большем масштабе по r показана $RDF(r)$ около первого пика для аморфного сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$.

Плотность аморфного $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ ($\rho_0 = 0.03693$ атом / Å^3) лежит по величине между плотностями Ge ($\rho_0 = 0.03975$ атом / Å^3) и GaSb ($\rho_0 = 0.0343$ атом / Å^3). Увеличение плотности образца приводит к сдвигу пиков структурного фактора в сторону бóльших значений Q . В Таблица 7 приведены положения и полная ширина на половине высоты для первых двух пиков $S(Q)$ Ge , GaSb и $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Величина ПШПВ первых двух пиков связана с

корреляционными длинами флуктуаций химического состава χ_{CC} и плотности χ_{NN} в аморфном материале следующими выражениями $\chi_{CC} = 2\pi / \Delta Q_1$ и $\chi_{NN} = 2\pi / \Delta Q_2$. Корреляционные длины сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ ($\chi_{CC} = 15 \text{ \AA}$ и $\chi_{NN} = 11 \text{ \AA}$) и Ge близки по величине. Для аморфного GaSb эти параметры равны соответственно $\chi_{CC} = 19 \text{ \AA}$ и $\chi_{NN} = 10 \text{ \AA}$, что указывает на более низкую степень химического порядка $a\text{-Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, чем в аморфном GaSb (из-за добавки Ge), при этом флуктуации плотности обоих материалов примерно одинаковы. Различие в положении второго (или «главного») пика для трех веществ с одной стороны и близкие значения его ширины подтверждают сделанное ранее заключение о гомогенности образца $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Для смеси двух аморфных составляющих, GaSb и Ge, следовало ожидать, значительного роста величины ПШПВ «главного» пика или даже его расщепления.

Первый пик функции $RDF(r)$ для аморфного $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, показанной на Рис. 56 а, расщеплен на два. У массивного аморфного GaSb (см. Рис. 56 б) такого расщепления первого пика нет. Максимумы расщепленного пика расположены на 2.46 и 2.66 \AA . Такое расщепление первого пика отражает существование двух типов ближайших соседей.

Таблица 7. Параметры полученные при аппроксимации гауссианами первых двух пиков $S(Q)$ для аморфного Ge [140], GaSb [150] и $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Все величины приведены в \AA^{-1} .

Образец	Первый пик		Второй пик	
	Положение	ПШПВ	Положение	ПШПВ
Ge	1.88	0.43	3.38	0.56
GaSb	1.80	0.33	3.14	0.60
$\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$	1.86	0.42	3.24	0.56

Для количественного описания первого пика была проведена аппроксимация его тремя гауссианами, и результаты такой подгонки

представлены в Таблица 8. Ковалентные радиусы r^{cov} атомов Ga, Sb и Ge, равны соответственно 1.26, 1.38 и 1.22 Å. Первый максимум $RDF(r)$ ($r = 2.46$ Å) близок по положению к $2r_{Ge}^{cov}$ и к $r_{Ge}^{cov} + r_{Ga}^{cov}$ и, очевидно, связан с атомными корреляциями Ge-Ge и Ge-Ga. Второй максимум при $r = 2.66$ Å соответствует $r_{Ga}^{cov} + r_{Sb}^{cov}$ и $r_{Ge}^{cov} + r_{Sb}^{cov}$, и поэтому может быть отнесен к корреляциям атомов Ga-Sb и Ge-Sb.

Таблица 8. Параметры полученные при аппроксимации первого пика $RDF(r)$ для $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ суммой трех гауссианов.

Номер гауссиана	Положение пика (Å)	Ширина пика (Å)	Среднее координационное число
1	2.46	0.14	1.36
2	2.66	0.17	2.66
3	2.86	0.11	0.23

Плечо, имеющееся с правой стороны при 2.86 Å (третий гауссиан, Таблица 8) отражает присутствие пар Sb-Sb. Парные корреляции Ga-Ga, с $2r_{Ga}^{cov} = 2.52$ Å, если и существуют, то дают вклад лишь между двумя максимумами. Эффективное координационное число для ближайших соседей аморфного $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ составляет 4.25, что указывает на отличие расположения атомов в сплаве от регулярной тетраэдрической сетки, Таблица 8. Отношение положения второго пика $RDF(r)$ (при ~ 4.19 Å) к усредненному положению первого пика (~ 2.59 Å) близко к значению для идеального тетраэдра.

3.3.2 МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО СПЛАВА МЕТОДОМ ОБРАТНОГО МОНТЕ КАРЛО

Различие сечений рассеяния атомов-компонентов сплава $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ (см. предыдущий параграф) дает возможность получить дополнительную

информацию о парциальных атомных корреляциях, используя для анализа экспериментальных данных метод RMC [151, 152].

Расчеты методом RMC проводили для сплавов $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ и GaSb . Ячейка имела форму куба с длиной ребра 60.058 и 61.556 Å соответственно и содержала 8000 атомов. Атомы располагали в ячейке случайным образом в соответствии с химическим составом и плотностью сплава. Рассчитанные кривые $S(Q)$ достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальные данные, как видно из Рис. 57 и Рис. 58 (верхняя кривая). Парциальные функции радиального распределения $G_{ij}(r)$ представлены на Рис. 59 и Рис. 60. Полученные в результате RMC моделирования трехмерные координаты атомов позволили рассчитать парциальные координационные числа n_{ij} , Таблица 9, и построить гистограммы распределения количества ближайших соседей для различных пар атомов, см. Рис. 61 и Рис. 62.

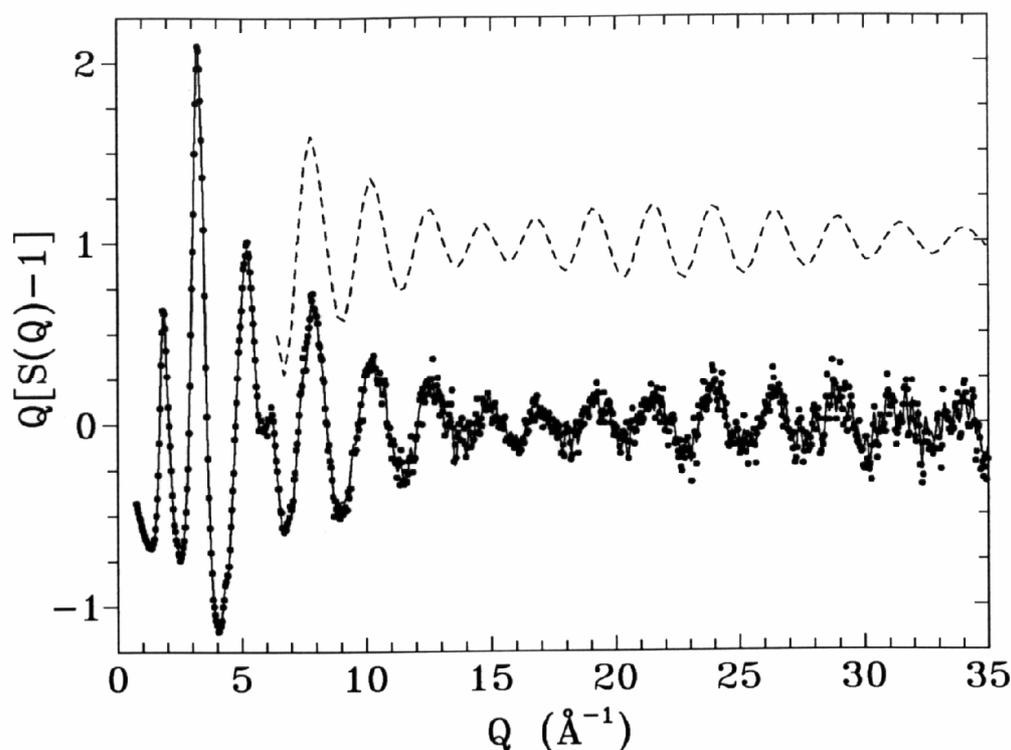


Рис. 57. Экспериментальный преобразованный структурный фактор $Q[S(Q)-1]$ (точки) и его аппроксимация по методу RMC (сплошная линия) для аморфного сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Смещенная по вертикали пунктирная линия представляет результаты расчета преобразованного структурного фактора по Ур. 8 для больших значений Q .

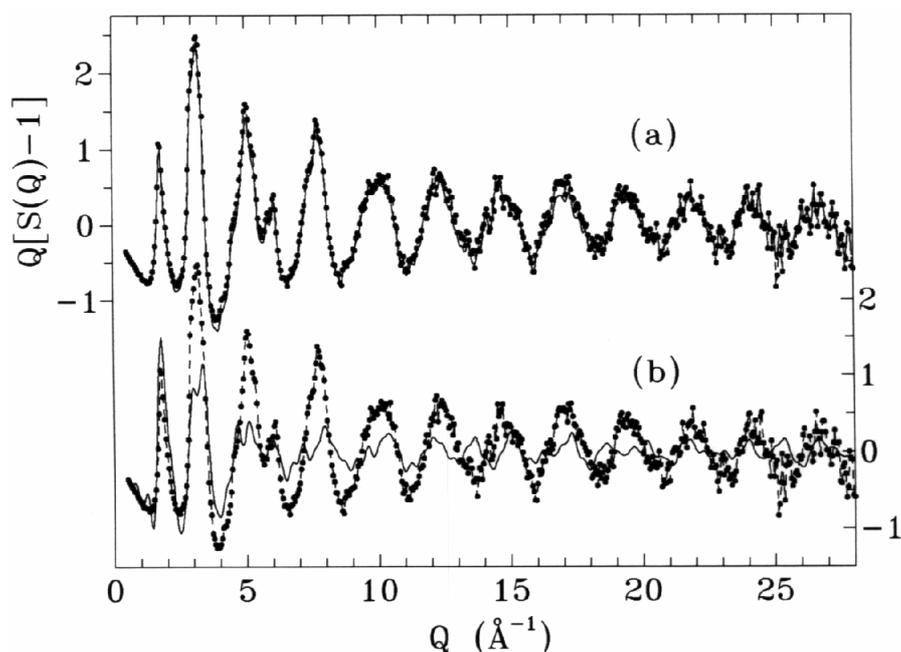


Рис. 58. Экспериментальный преобразованный структурный фактор $Q[S(Q)-1]$ (сплошная линия с точками) и аппроксимация по методу RMC (сплошная линия) для аморфного сплава GaSb: (a) никаких ограничений на химический порядок в сплаве и (b) лишь 10 % соседних атомов позволено быть атомами того же типа. Оси ординат слева и справа относятся к кривым (a) и (b) соответственно.

Результаты моделирования по методу RMC для аморфного GaSb (см. Рис. 60) показывают, что среди ближайших соседей велика доля атомов одного типа, причем разброс расстояний между атомами в таких парах невелик (см. первые пики функций $G_{ij}(r)$ для пар Ga-Ga и Sb-Sb).

Вклад таких пар во второй пик $G(r)$ является доминирующим. Амплитуда второго пика для пар Ga-Sb невелика, пренебречь ей нельзя (см. Рис. 60), как это было бы в случае тетраэдрической сетки с идеальным химическим порядком. Что касается результатов RMC моделирования для сплава $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ (Рис. 59), то пики парциальных функций $G_{ij}(r)$ имеют сложную форму.

Хорошо видны два основных максимума. Для пар с атомами Ge доминирует пик при меньших r , а для пар без германия – пик при больших расстояниях. Положения этих максимумов соответствует значениям, полученным прямым фурье-преобразованием экспериментального структурного фактора. Атомные корреляции Ga-Sb, Ga-Ga и Sb-Sb для обоих

сплавов выглядят похоже, но разброс расстояний в парах атомов одного типа в случае аморфного $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ несколько шире.

Наличие двух различных расстояний между ближайшими соседями в исследованном образце $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ приводит к весьма интересному поведению структурного фактора при больших значениях переданного импульса нейтронов Q . Как легко заметить преобразованный структурный фактор $Q[S(Q)-1]$ колеблется около нуля, причем в случае образца GaSb амплитуда колебаний постепенно уменьшается (см. Рис. 58 а), в случае $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ наблюдается падение амплитуды (до 15 \AA^{-1}), затем она начинает расти, проходит через максимум при $23-24 \text{ \AA}^{-1}$, и наконец снова падает при больших значениях Q .

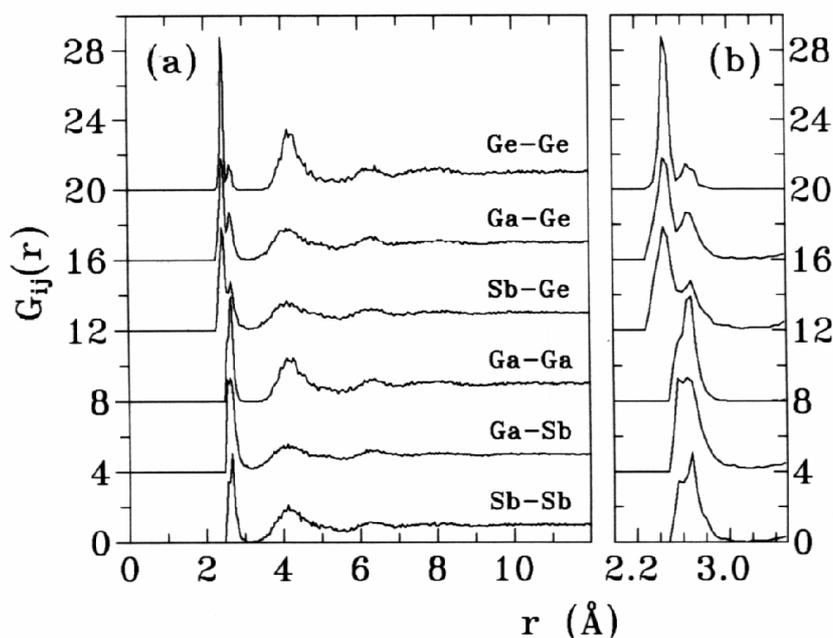


Рис. 59. Парциальные функции радиального распределения $G_{ij}(r)$ аморфного $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, полученные методом RMC, в полном расчетном интервале (а) и в более крупном масштабе по r только для первого пика (б).

Подобная модуляция структурного фактора была недавно обнаружена для стеклообразного P_2O_5 [153]. Такое поведение можно понять, если допустить, что при больших значениях Q основной вклад в $S(Q)$ вносят атомные корреляции ближнего порядка.

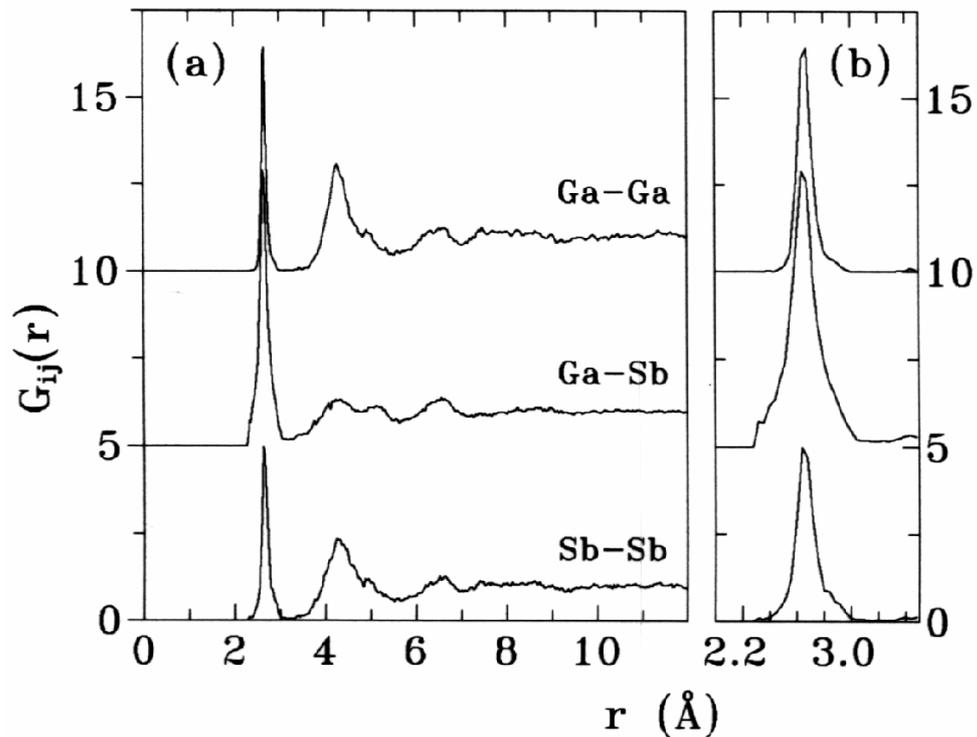


Рис. 60. То же, что и на Рис. 59 для аморфного GaSb.

Для качественной интерпретации структурного фактора при больших значениях Q можно воспользоваться следующим приближением [140]:

$$\text{Ур. 8} \quad Q[S(Q) - 1] = \sum_i n_i \frac{\sin(Qr_i)}{Qr_i} \exp(-Q^2 \sigma_i^2)$$

Аппроксимация экспериментальных данных с помощью Ур. 8 показана на Рис. 57 пунктирной кривой, сдвинутой вертикально вверх. В качестве расстояний до ближайших соседей были использованы величины, полученные ранее, $r_{11} = 2.46 \text{ \AA}$, $r_{12} = 2.66 \text{ \AA}$ и $r_2 = 4.19 \text{ \AA}$, а n_i и σ_i использовали как свободные подгоночные параметры. Становится очевидным, что наблюдаемая модуляция спектра $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ вызвана различием периодов соответствующих осцилляций, а это в свою очередь обусловлено различием величин r_{11} и r_{12} .

Как следует из Таблица 9 и Рис. 61, атомы Ge не образуют значительного количества кластеров с координацией тетраэдрической сетки. Среднее координационное число для пары Ge-Ge составляет 0.75, что существенно меньше 4 необходимого для образования такой структуры. Фактически n_{GeGe} ,

является самым малым, что и понятно, если предполагать случайное расположение атомов Ge и принять во внимание их невысокую концентрацию в сплаве. Можно предположить, что атомы Ge в исследованном сплаве замещают случайным образом атомы Ga и Sb в структуре аморфного сплава GaSb, при этом расстояние между атомами Ge и Ga/Sb изменяется так, чтобы быть ближе к сумме их ковалентных радиусов. Заметим, что амплитуда второго пика парциальной функции $G_{ij}(r)$ для пары Ge-Ge, рассчитанной по методу RMC несколько больше чем для остальных пар (см. Рис. 59). Это говорит об определенной степени упорядочения атомов Ge по вершинам тетраэдров.

Парциальные функции $G_{ij}(r)$ рассчитанные для сплавов GaSb и $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ указывают на высокую степень химического беспорядка. Можно было бы ожидать, что ближайшими соседями будут преимущественно атомы другого сорта, особенно в случае GaSb. Степень химического беспорядка аморфного сплава GaSb, полученного методом твердофазной аморфизации, была исследована методом EXAFS-спектрскопии [154]. Среднее количество ближайших соседей (при 78 K) для пары Ga-Ga оказалось равным 0.7 ± 0.5 , в то время как для кристаллического GaSb, эта величина должна быть близка к нулю.

Таблица 9. Парциальные среднее координационные числа, n_{ij} , для различных пар атомов, полученные по результатам RMC моделирования для аморфных сплавов GaSb и $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$.

Образец	Парциальное среднее координационное число, n_{ij}			$\sum_j n_{ij}$
$(\text{GaSb})_{38}\text{Ge}_{24}$	$n_{\text{GaGa}} = 1.30$	$n_{\text{GaSb}} = 1.80$	$n_{\text{GaGe}} = 1.01$	$n_{\text{Ga}} = 4.11$
	$n_{\text{SbGa}} = 1.80$	$n_{\text{SbSb}} = 1.26$	$n_{\text{SbGe}} = 1.14$	$n_{\text{Sb}} = 4.20$
	$n_{\text{GeGa}} = 1.60$	$n_{\text{GeSb}} = 1.80$	$n_{\text{GeGe}} = 0.75$	$n_{\text{Ge}} = 4.15$
GaSb	$n_{\text{GaGa}} = 1.40$	$n_{\text{GaSb}} = 2.98$		$n_{\text{Ga}} = 4.38$
	$n_{\text{SbGa}} = 2.98$	$n_{\text{SbSb}} = 1.48$		$n_{\text{Sb}} = 4.46$

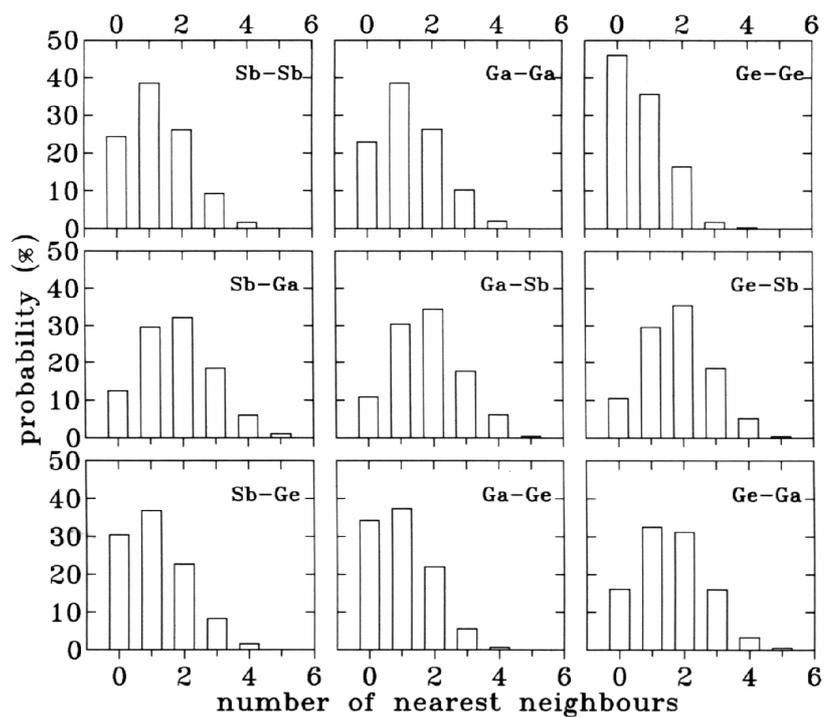


Рис. 61. Распределение количества ближайших соседей n_{ij} в первой координационной сфере для различных атомных пар для аморфного сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, полученное расчетом по методу RMC.

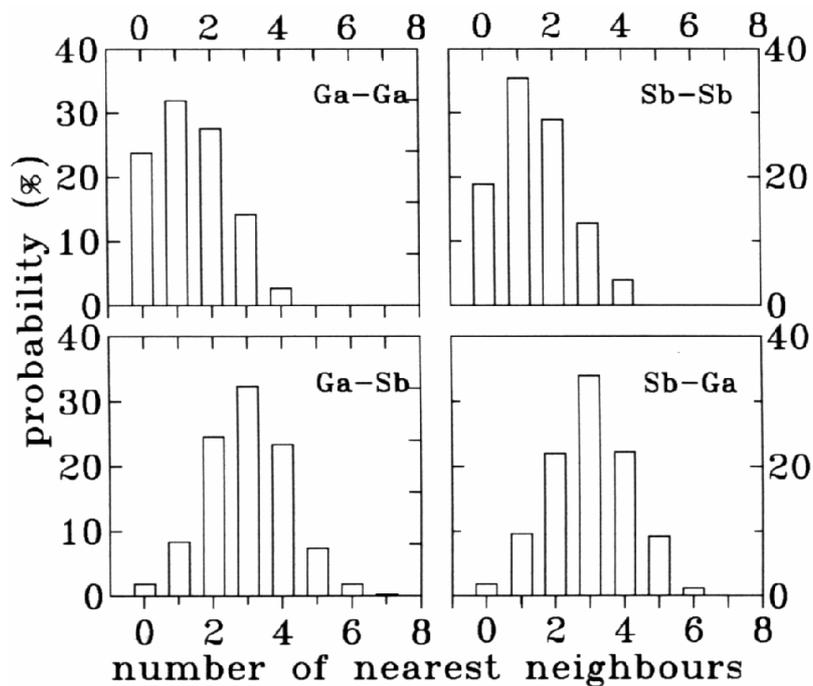


Рис. 62. То же, что и на Рис. 61 для аморфного GaSb.

Количество пар Sb-Sb среди ближайших соседей оказалось пренебрежимо малым. При этом ошибки в определении среднего числа ближайших соседей достаточно велики (напр. от 0.5 до 0.7-0.8 для Ga-Ga). Кроме того, в [154] были проанализированы искажения формы первого пика фурье-трансформанты EXAFS-сигнала и температурная зависимость Дебай-Уоллеровского уширения пиков. Полученные для аморфного GaSb результаты сравнивали с данными для кристаллического образца GaSb [154]. Авторы [154] пришли к выводу, что степень химического беспорядка исследованного материала лежит за пределами точности метода EXAFS. Напротив, наши результаты моделирования методом RMC показали (Таблица 9), что средние координационные числа для атомов одного типа, пары Ga-Ga и Sb-Sb, достаточно велики для обоих сплавов GaSb и $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ (около 30% от величины общего координационного числа). Заметим, что кристаллический аналог массивного аморфного GaSb, фаза GaSb-I, имеет полностью химически упорядоченную структуру. В ней пары ближайших соседей образуют атомы только разного типа Ga и Sb.

Как математическая процедура метод RMC не позволяет получить однозначного решения структурной задачи, и в общем случае приводит к наиболее разупорядоченным структурам из нескольких возможных. Мы провели дополнительные расчеты по методу RMC для того чтобы проверить возможность какого-либо пространственного упорядочения атомов в аморфном GaSb. В качестве исходной была использована упорядоченная структура, соответствующая структуре фазы GaSb-I, при этом ближайшим соседям, находящимся на расстоянии менее 3 Å (т.е. в первой координационной сфере) запрещено быть атомами одного сорта. Сколько-нибудь удовлетворительного соответствия экспериментальным данным добиться не удалось. Затем мы ослабили это ограничение и позволили 10 % атомам одного сорта быть ближайшими соседями. Это, впрочем, ситуацию не улучшило, одна из «лучших» аппроксимаций с такими ограничениями показана на Рис. 58 b.

Последние расчеты еще раз подтвердили результаты RMC моделирования: оба массивных аморфных сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ и GaSb имеют высокую степень химического беспорядка.

Для понимания причин возникновения сильного химического беспорядка в этих аморфных сплавах следует принять во внимание, что оба сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ и GaSb были получены при медленном нагреве при нормальном давлении закаленных фаз высокого давления. Структура фазы высокого давления GaSb-II была определена как неупорядоченная структура типа β -олова [155, 102, 156] или как орторомбическая структура с пространственной группой *Imma* [157]. Различия в интерпретации структуры фазы высокого давления подробно обсуждаются в работе [150], но и в том, и в другом случае в структуре фазы высокого давления высока степень химического беспорядка. Процесс аморфизации протекает при нагреве до 150°C , при этом, вероятно, происходят в основном изменения в локальном расположении атомов без перемещений атомов на большие расстояния, что необходимо для формирования химического порядка в образце.

3.3.3 Выводы

Полученный методом твердофазной аморфизации закаленной фазы высокого давления сплав $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ представляет собой гомогенный массивный аморфный материал.

Ближний порядок в аморфном сплаве $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ отличается от ближнего порядка аморфного GaSb. Среднее первое координационное число равно 4.25, что существенно выше 4, координационного числа, характерного для тетраэдрической сетки. Это указывает на искажение идеального тетраэдрического расположения атомов в сплаве. Кроме того, в сплаве показано существование двух различных расстояний до ближайшего соседа.

Анализ экспериментальных данных методом RMC показал, что атомы Ge располагаются в структуре аморфного сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ случайным образом. Они не образуют кластеров с тетраэдрической координацией атомов, а

замещают атомы Ga и Sb в структуре аморфного GaSb. Анализ парциальных функций $G(r)$, рассчитанных по методу RMC, позволяет предположить, что существует определенная степень упорядочения атомов Ge по вершинам тетраэдрических ячеек аморфного $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$.

Результаты RMC моделирования указывают на большую степень химического беспорядка в структуре аморфных сплавов $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ и GaSb. Около 30 % ближайших соседей являются атомами одного сорта (пары Ga-Ga и Sb-Sb).

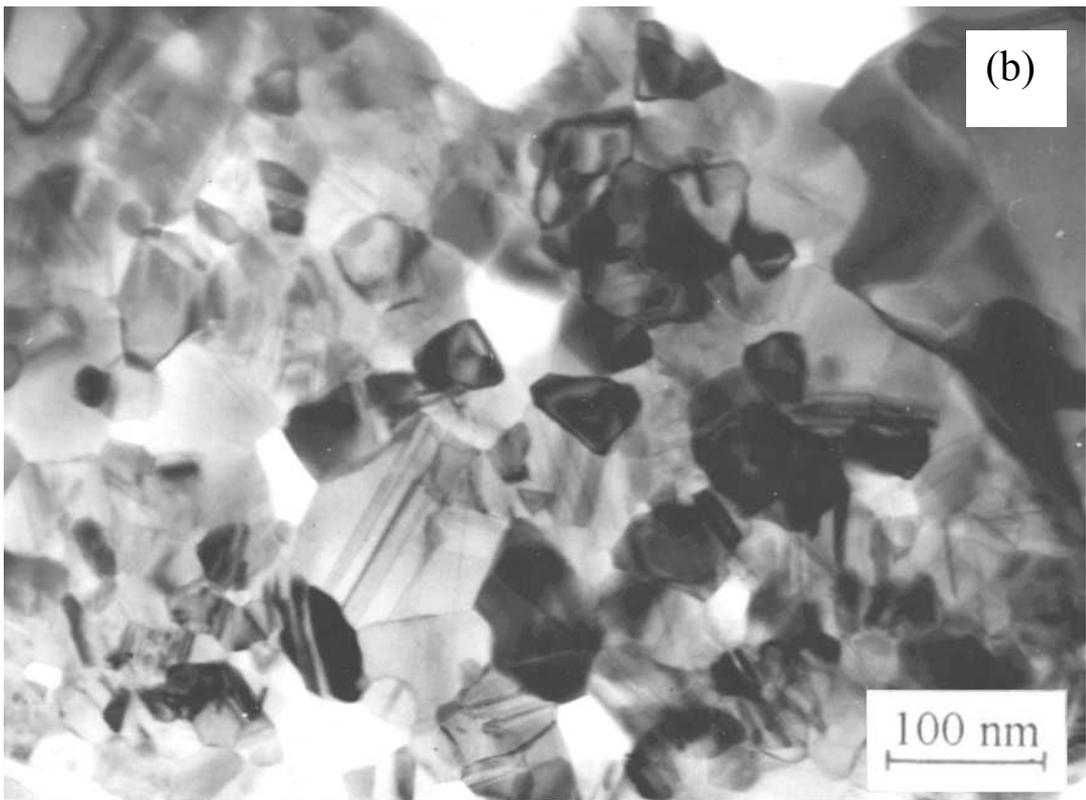
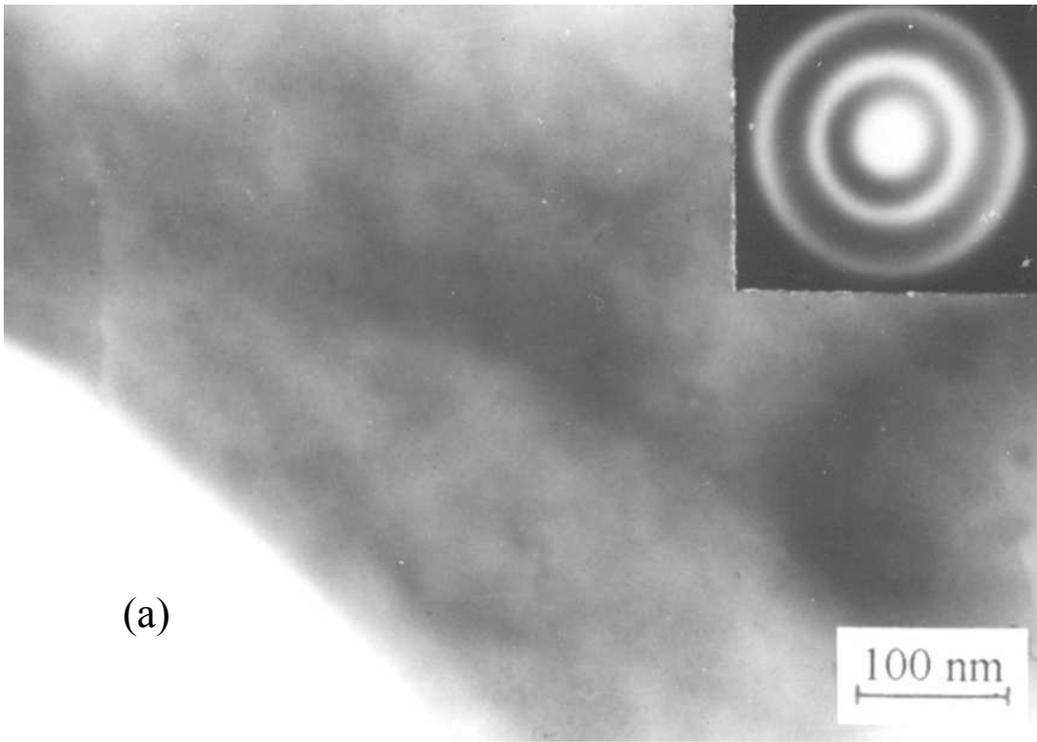
3.4 Система Al–Ge

3.4.1 ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Образец γ -фазы помещали в ячейку калориметра Perkin-Elmer DSC7 при температуре не выше -170°C . Нагрев со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 130°C приводил к переходу образца в чисто аморфное состояние, что подтверждалось рентгенографически.

Пластинки исходного аморфного сплава затем подвергали следующей процедуре отжига: их нагревали в ДСК от комнатной температуры до определенной температуры T_a и закаливали до комнатной температуры. Структуру отожженных образцов исследовали рентгенографически (Дифрактометр Siemens D-500; Cu K_α излучение.) и методом просвечивающей электронной микроскопии. Для структурных исследований был использован электронный микроскоп JEOL-100 CX.

Детально процесс кристаллизации был исследован в изотермическом режиме (при 200°C) в колонне электронного микроскопа с использованием специального держателя образца GATAN, позволяющего нагревать/охлаждать образец или поддерживать его температуру постоянной.



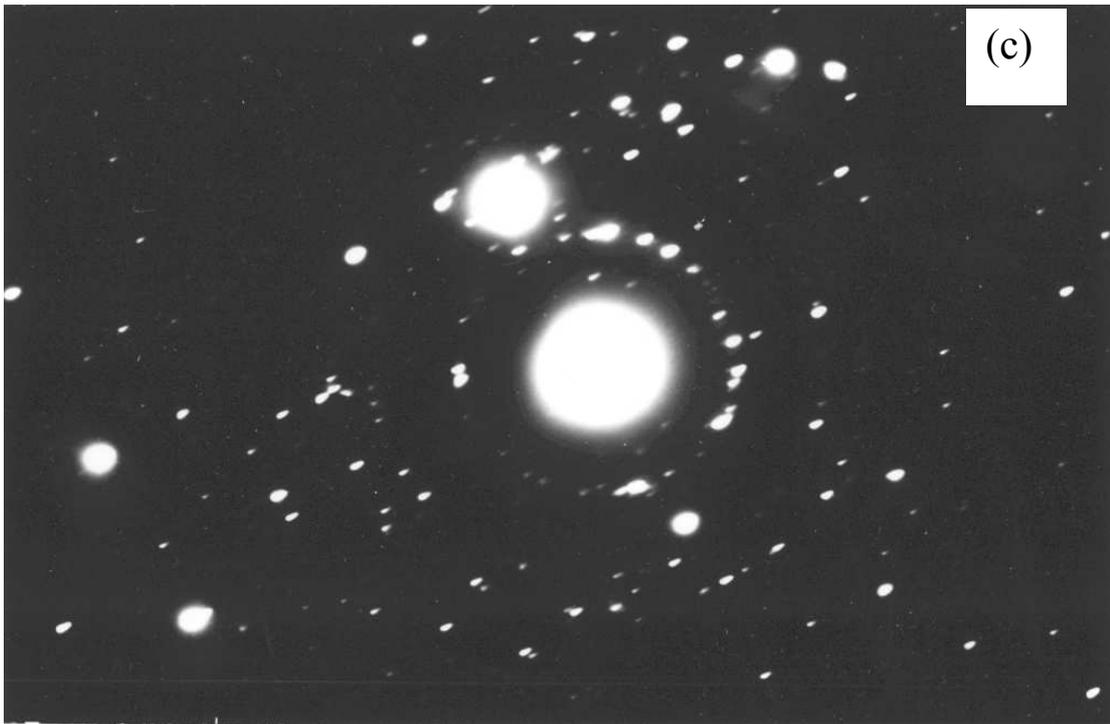


Рис. 63. Светлопольная микрофотография аморфного (а) (образец γ -фазы, нагретый ДСК до 130°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$) и закристаллизованного (б) (нагретый в ДСК до 300°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$) сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$. Электронограммы аморфного и закристаллизованного образцов показаны на врезке к рисунку (а) и на рисунке (с) соответственно.

На дифрактограммах аморфизованных образцов присутствуют лишь диффузные галло (Рис. 41 а). Положение первых двух галло, 3.35 \AA^{-1} и 1.97 \AA^{-1} близки к полученным в [158, 159]. На представленной на Рис. 63 микрофотографии виден лишь однородный серый фон, ничто не указывает на присутствие в образце включений кристаллических фаз. На электронограмме (см. врезку на Рис. 63 а) видны лишь диффузные гало, типичные для аморфного состояния, быстрозакаленных металлических стекол или аморфных полупроводников, получаемых осаждением на холодную подложку.

Принимая во внимание весь набор структурных данных, полученных методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии, мы приходим к выводу, что нагрев закаленной фазы высокого давления Al–Ge при нормальном давлении приводит к образованию аморфного образца.

3.4.2 ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР И ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АМОРФНОГО $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$

Синтез аморфного образца $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ для эксперимента по нейтронной дифракции аналогичен описанному в п.п. 3.3.1 для тройного аморфного сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Параметры получения γ -фазы высокого давления и достижения аморфного состояния даны в Главе 1, Таблица 1. Как и в предыдущем случае измерения дифракционного спектра по методике времени пролета проводили на дифрактометре LAD импульсного источника ISIS (Rutherford Appleton Laboratory, UK., см. [61]). В этом эксперименте интенсивность рассеянных нейтронов фиксировалась в интервале волновых векторов от 0.5 до 35 \AA^{-1} . Зависимость структурного фактора $S(Q)$ от волнового вектора Q получали с помощью пакета программ *ATLAS* [146]. Парную функцию распределения $G(r)$, как и в предыдущем случае рассчитывали по формуле (3). Для получения количественного результата методом гидростатического взвешивания была определена плотность аморфного сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ 4.41 ± 0.06 г/см³, что соответствует средней атомной плотности $\rho_0 = 0.0458$ атом / \AA^3

Алюминий и германий рассеивают нейтроны преимущественно когерентно, их сечения рассеяния равны соответственно, $\sigma_{\text{Al}}^{\text{coh}} = 1.495$ барн и $\sigma_{\text{Ge}}^{\text{coh}} = 8.42$ барн. Относительные веса переменной части парциальных структурных факторов Al-Al, Al-Ge и Ge-Ge равны соответственно 0.03, 0.16 и 0.81.

На Рис.64 и Рис. 65. для аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ показаны экспериментальный структурный фактор $S(Q)$ и соответствующая ему общая функция радиального распределения $G(r)$ (рассчитана по Ур. 5). Приведенные выше весовые коэффициенты указывают на то, что вклад в обе кривые дают в основном атомные корреляции Ge-Ge и Al-Ge вклад атомных корреляций Al-Al едва заметен.

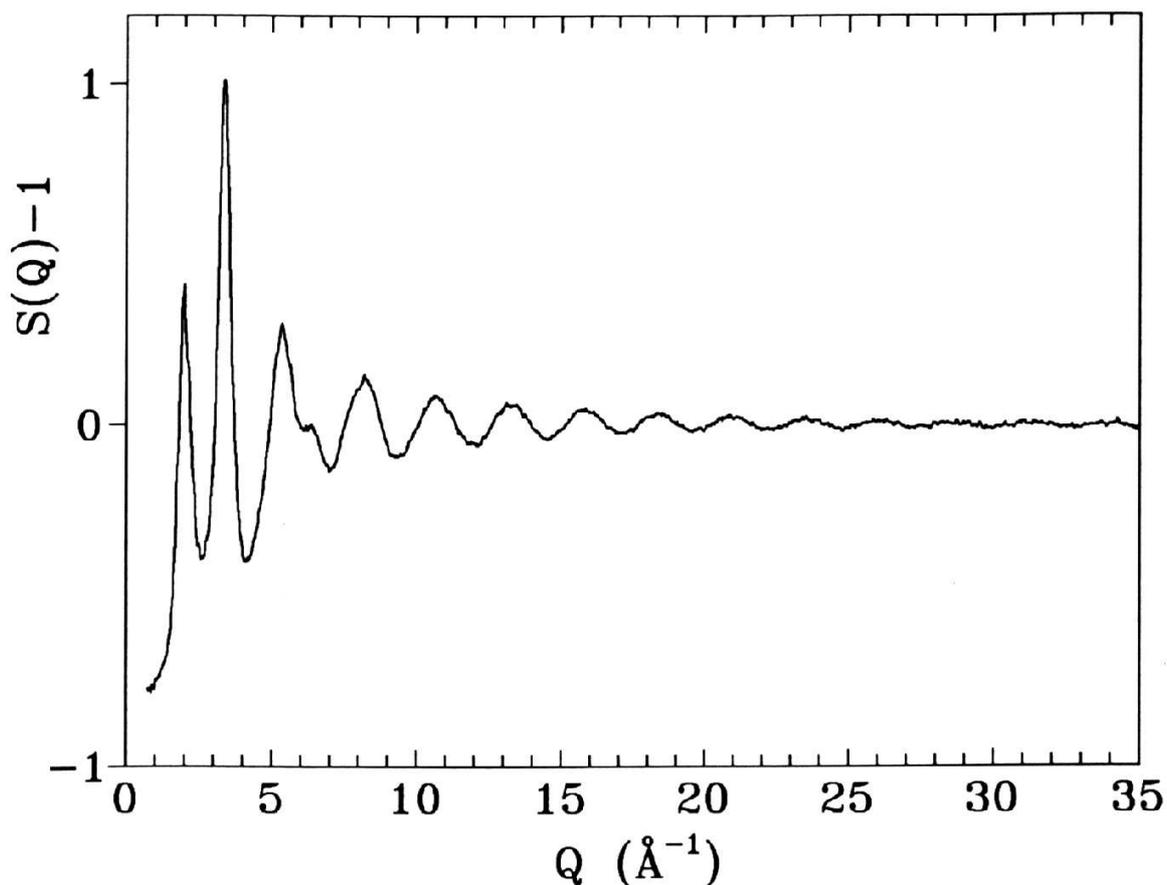


Рис.64. Общий экспериментальный структурный фактор аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ при 100 К.

Полученные экспериментальные данные наглядно показали, исследованный нами материал является чисто аморфным. Дифракционных пиков характерных для кристаллических включений не было обнаружено даже на дифрактограммах для больших углов рассеяния, где разрешение достигает $\Delta Q / Q = 0.6\%$. Максимумы первого и второго пика кривой $S(Q)$ находятся при 1.96 и 3.35 \AA^{-1} соответственно, а осцилляции структурного фактора отчетливо прослеживаются вплоть до 30 \AA^{-1} . Показанная на Рис. 65. функция $G(r)$ аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ имеет узкий первый пик при $r_1 = 2.478 \text{ \AA}$. Предпика, который бы указывал на наличие определенного химического порядка, нет.

Первый пик достаточно четко отделен от остальной части кривой $G(r)$, что позволяет определить координационное число n , т.е. число атомов – ближайших соседей. Соответствующее интегрирование функции радиального распределения до $r = 3 \text{ \AA}$ дает $n = 4.5 \pm 0.1$. Эта величина существенно

превышает 4, что указывает на отсутствие в аморфном $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ сетки с тетраэдрической координацией. При этом, однако, необходимо отметить, что отношение положений второго и первого пика $G(r)$, $r_2 / r_1 \approx 4.03 / 2.48 \approx 1.625$ близко к значению этого отношения для правильного тетраэдра 1.633.

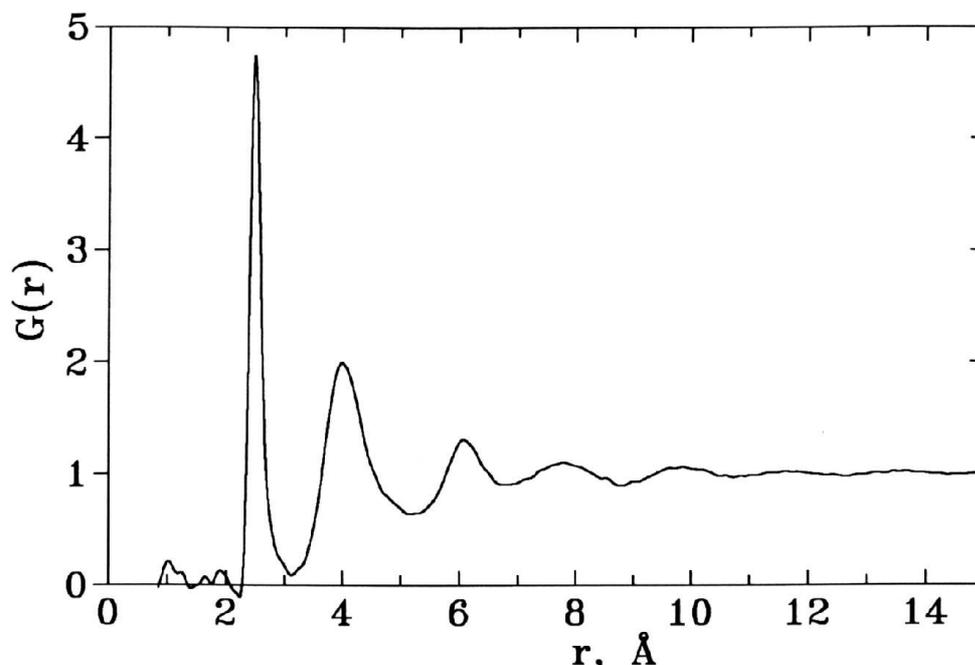


Рис. 65. Общая функция радиального распределения $G(r)$ аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$, полученная фурье-трансформацией $S(Q)$.

Для правильного понимания деталей атомной структуры аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$, необходимо учесть, то, что справа у первого пика при r больше 2.6 Å наблюдается четко выраженное плечо. Для количественного описания формы первого пика, ее аппроксимировали по методу наименьших квадратов суммой трех гауссианов, Таблица 10.

Происхождению этого плеча, а также хвоста тянущегося вплоть до 3.1 Å можно дать следующее объяснение. Вероятность для атома Al иметь в качестве ближайших соседей один или два атома Al достаточно высока, если принять во внимание состав сплава, то среднее количество атомов Al около атома Al составит $0.32 \times 4.5 = 1.44$.

Таблица 10. Параметры аппроксимации первого пика $G(r)$ аморфного $Al_{32}Ge_{68}$ суммой трех гауссианов.

Номер гауссиана	Положение пика (Å)	Ширина пика (Å)	Координационное число
1	2.467 ± 0.006	0.132	2.93
2	2.60 ± 0.08	0.20	1.02
3	2.80 ± 0.15	0.33	0.54

С чисто геометрической точки зрения около димера (или тримера) Al-Al можно разместить бóльшее число атомов Ge, чем было бы возможно в случае чисто ковалентных связей с тетраэдрической координацией, если предположить, что атомы Ge не образуют ковалентных связей с атомами Al в димере. Таким образом, для нековалентно связанных пар Al-Ge координационное число будет больше 4, а плечо с правой стороны первого пика $G(r)$, тянущееся до 3.1 Å будет соответствовать парам ближайших соседей Al-Ge и Al-Al.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО $Al_{32}Ge_{68}$ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО МОНТЕ КАРЛО.

Метод обратного Монте Карло был уже применен с различной степенью успеха к моделированию структуры тетраэдрически координированных аморфных Si [143, 145], Ge [145, 160] и C [145, 144, 161, 162].

При моделировании структуры аморфного $Al_{32}Ge_{68}$ 1000 атомов алюминия и германия (в пропорции равной среднему составу сплава) размещали в кубической ячейке с ребром 27.95 Å, что соответствовало средней плотности аморфного сплава, измеренной экспериментально.

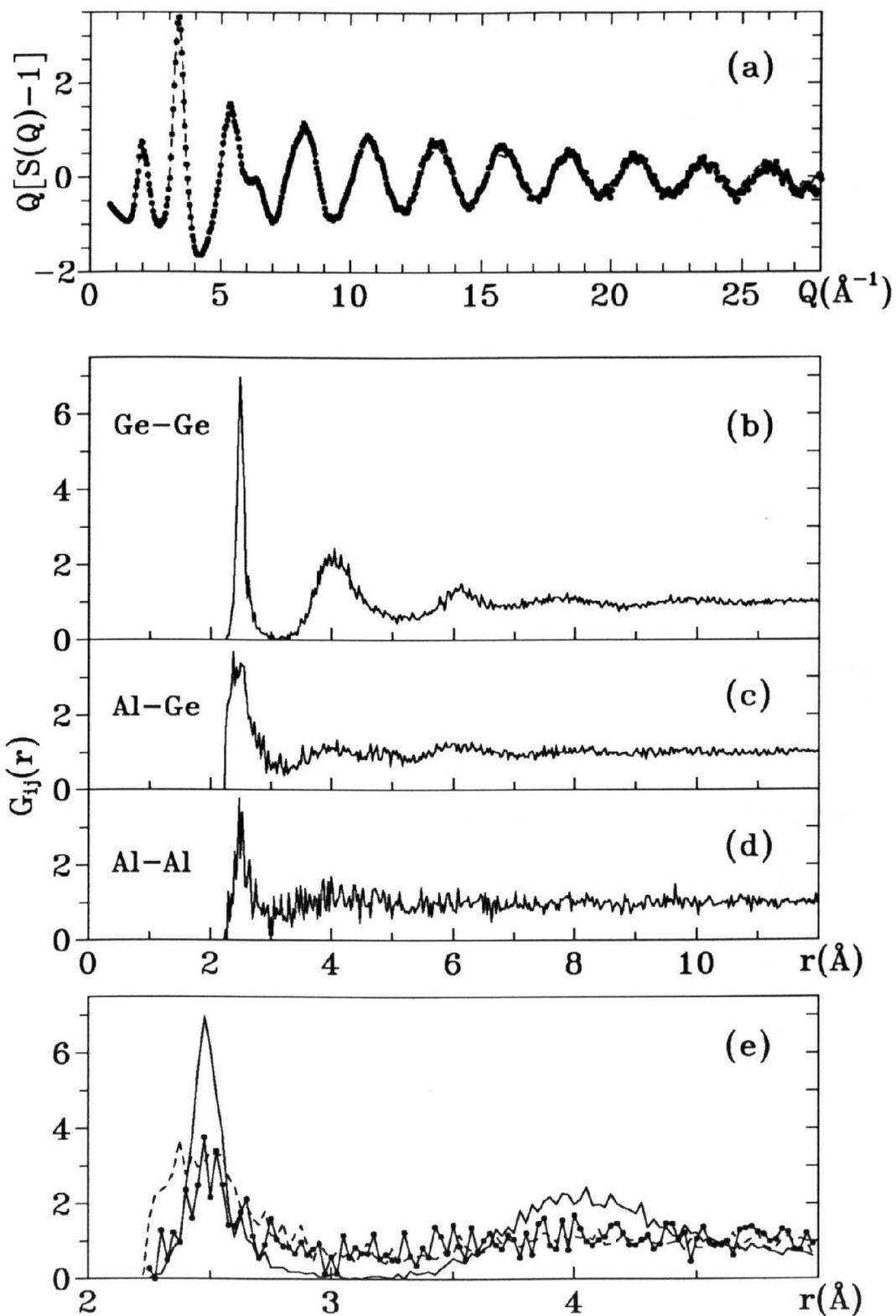


Рис. 66. (а) Общий экспериментальный (точки) и рассчитанный по методу RMC (пунктир) преобразованный структурный фактор $Q[S(Q)-1]$ аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$. Парциальные функции аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ рассчитанные по методу RMC: (b) $G_{\text{Ge-Ge}}(r)$, (c) $G_{\text{Al-Ge}}(r)$, (d) $G_{\text{Al-Al}}(r)$; (e) Парциальные $G_{ij}(r)$, представленные в более крупном масштабе по r для пар Al-Al, Al-Ge и Ge-Ge соответственно.

Для всех атомных пар, Al-Al, Al-Ge и Ge-Ge, был введен нижний предел минимального расстояния равный 2.25 Å. Рост величины этого предела приводил к формированию у расчетных парциальных функций $G(r)$ вертикального разрыва с левой стороны, что физически необоснованно (см. подробности в [151, 152, 163]).

Как видно из Рис. 66(a) удалось добиться хорошего совпадения расчетного и экспериментального структурных факторов (на рисунке показаны преобразованные структурные факторы для лучшего сравнения при больших значениях Q). Все особенности экспериментальной кривой хорошо воспроизводятся во всем интервале Q . На Рис. 66(b-e) показаны парциальные функции радиального распределения, которые дают дополнительную информацию об атомных корреляциях в сплаве. Становится очевидным, что плечо с правой стороны первого пика общей функции радиального распределения (Рис. 65.) действительно обусловлено корреляциями Al-Ge и Al-Al. Парциальные функции радиального распределения имеют широкий первый пик, хвост которого с правой стороны тянется за 3 Å. Особенности парциальных функции для пар Al-Al можно проследить вплоть до 5.5 Å, а для пар Al-Ge они наблюдаются до 7 Å. Корреляционная функция для пар Ge-Ge имеет очень острый первый пик с максимумом при 2.48 Å, что несколько больше ковалентного диаметра атома Ge (2.44 Å). Первый пик четко отделен от второго, и кривая функции проходит в интервале между пиками близко к нулю. Это означает, что атомы в парах Ge-Ge связаны четко определенными ковалентными связями.

Следует отметить интересную особенность модельного распределения атомов, рассчитанного по методу RMC. Минимальное расстояние Al-Ge оказалось наименьшим межатомным расстоянием в системе (см. Рис. 66(c, e)). Это означает, что обычная модель твердых сфер неприменима для описания наиболее близко расположенных друг к другу атомов в парах Al-Ge.

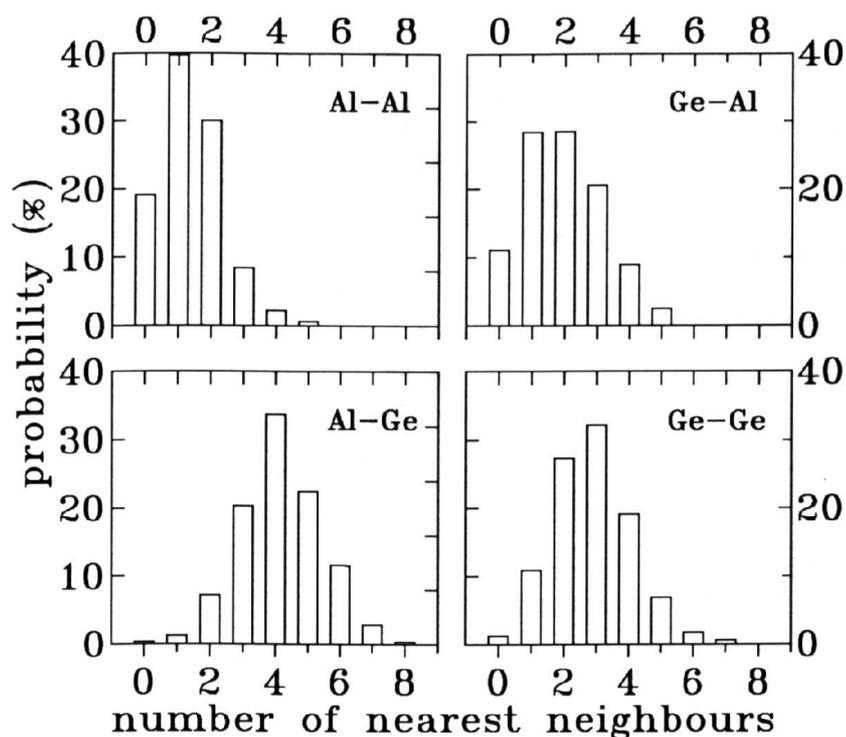


Рис. 67. Распределение количества соседей в первой координационной сфере для пар Al-Al, Al-Ge, Ge-Al и Ge-Ge.

Средние координационные числа (т.е. количество атомов в первой координационной сфере радиусом 3.1 Å) оказались равными 1.37 для Al-Al, 4.16 для Al-Ge, 1.96 для Ge-Al и 2.88 для Ge-Ge пар. Ближайшие соседи Ge-Ge не образуют тетраэдрических ячеек. Наиболее вероятное окружение атома германия состоит из 2.88 других атомов Ge (ковалентно связанных с ним) и 1.96 атомов Al, т.е. атом Ge имеет в среднем 4.84 ближайших соседа. Это принципиально новый результат, который не может быть получен из анализа общей функции радиального распределения $G(r)$. Последняя представляет собой сумму парциальных функций $G_{ij}(r)$, причем весовые коэффициенты для парных корреляций содержащих атомы Al малы из-за малого сечения рассеяния нейтронов у атомов Al. Общее координационное число для атомов Al (парные корреляции Al-Al и Al-Ge) равно 5.53, такой большой величины и следовало ожидать, если предполагать нековалентный характер связи между атомами в этих парах. Для пары Al-Al среднее координационное число составляет 1.37. Атомы алюминия, следовательно, соединены в основном в группы по два или

три атома и не образуют в образце непрерывного кластера – перколяции по атомам алюминия нет, что позволяет сохранять полупроводниковые свойства при высокой концентрации алюминия в сплаве, 32 ат. %.

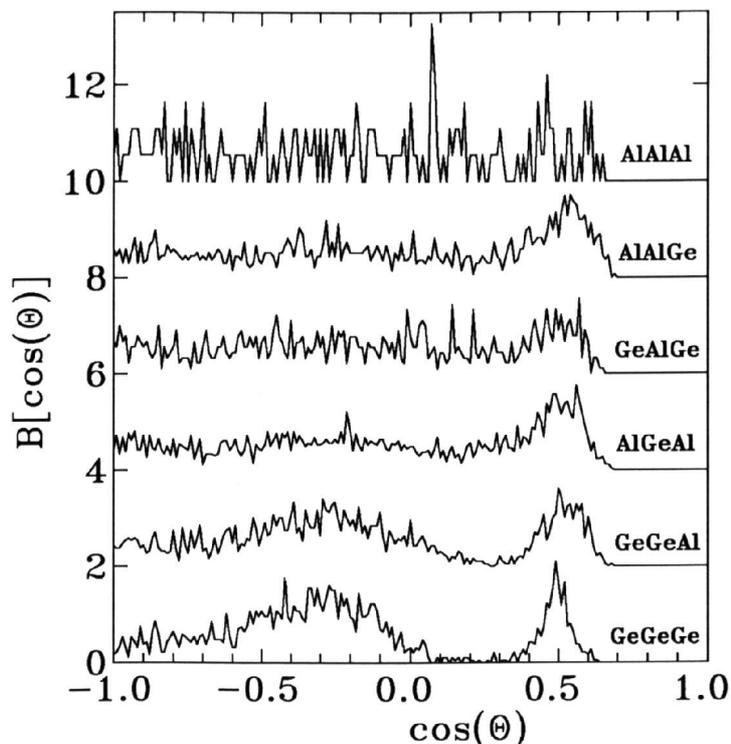


Рис. 68. Распределение косинуса угла между связями, $B[\cos(\theta)]$, для Ge-Ge-Ge, Ge-Ge-Al, Al-Ge-Al, Ge-Al-Ge, Al-Al-Ge и Al-Al-Al, рассчитанное по результатам RMC моделирования структуры аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$.

В неупорядоченных материалах ориентационные соотношения могут быть представлены в виде кривых распределения косинуса угла между связями, $B[\cos(\theta)]$. Кривые такого распределения были рассчитаны для углов Ge-Ge-Ge, Ge-Ge-Al, Al-Ge-Al, Ge-Al-Ge, Al-Al-Ge и Al-Al-Al по результатам моделирования структуры аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ методом RMC, они представлены на Рис. 68. Углы определяли для соседних атомов, находящихся в пределах первой координационной сферы ($r < 3.1 \text{ \AA}$). Кривая распределения углов Al-Al-Al имеет очень слабую статистику, как видно из Рис. 67, вероятность для атома Al иметь в качестве ближайших соседей два или три атома Al относительно невелика. Распределение углов для «идеальной»

тетраэдрической сетки должно иметь только один максимум, соответствующий тетраэдрическому углу $\theta = 109.5^\circ$. Как хорошо видно из Рис. 68, кривая распределения косинусов углов Ge-Ge-Ge имеет широкий максимум около $\cos(\theta) = -0.3$ (это соответствует углу $\theta = 107.5^\circ$, близкому к тетраэдрическому углу) и острый пик при $\cos(\theta) \cong 0.5$ (соответствует $\theta \cong 60^\circ$). Эти свойства кривой указывают на присутствие большого количества тетраэдрически координированных атомов Ge-Ge-Ge и, кроме того, около 19 % атомов (площадь под пиком при $\cos(\theta) = 0.5$) образуют так называемые «треугольники». Этот угол ($\theta = 60^\circ$) характерен для плотной упаковки атомов в системе, и действительно «треугольные» конфигурации атомов (соответствующие $\cos(\theta) = 0.5$) весьма распространенное явление в расплавах Si и Ge [164]. Этот эффект согласуется с результатами недавних RMC расчетов структуры аморфных Ge, Si и C, которые выявили в этих системах присутствие ковалентных связей с локальной тетраэдрической ориентацией а так же большой доли атомов в «треугольных» конфигурациях. Распределение косинусов углов Ge-Ge-Al похоже на распределение для углов Ge-Ge-Ge (см. Рис. 68), но имеет большее количество «треугольных» атомных конфигураций, ~24 %. У распределения с двумя атомами Al и одним Ge отсутствует четкий пик, соответствующий тетраэдрической координации. Пик при $\cos(\theta) \cong 0.5$ для этих распределений достаточно интенсивный 36 % для Al-Al-Ge и 38 % для Al-Ge-Al, что указывает на «треугольные» атомные конфигурации плотной упаковки и, следовательно, на нететраэдрическую координацию атомов в этих структурных элементах. Кривая распределения углов Ge-Al-Ge не имеет четко выраженных структурных особенностей, что должно быть обусловлено широким распределением этого типа углов.

Представляет интерес сравнение кривых $S(Q)$ и $G(r)$ для аморфного сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ и аморфного Ge, получаемого методом осаждения [140]. На первый взгляд эти кривые очень похожи по форме, но количественно они сильно отличаются друг от друга. Аморфный Ge имеет меньшую плотность

($\rho_0 = 0.03975$ атом/Å³) по сравнению со сплавом Al₃₂Ge₆₈ ($\rho_0 = 0.0458$ атом/Å³), но при этом пики кривой $G(r)$ слегка сдвинуты в сторону больших расстояний (положение первого пика $G(r)$ для аморфного Ge составляет 2.463 Å [159]). Это приводит к значительному различию в координационных числах, так для аморфного Al₃₂Ge₆₈ оно составляет 4.5 (причем вклад корреляций Ge-Ge только 2.88), а для аморфного Ge оно равно 3.68.

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Al-Ge

Здесь нам представляется целесообразным прокомментировать результаты недавних исследований аморфных сплавов Al-Ge, Ивона (Yvon) и др. [159], Дегтяревой с сотр. [165] и Баркалова и др. [166]. Авторам [159] сообщают о синтезе двух типов аморфного сплава Al-Ge посредством твердофазной реакции, инициируемой воздействием высокого давления. Структура полученных аморфных материалов была исследована при нормальном давлении методом просвечивающей электронной микроскопии. Сплавы Al-Ge, содержащие от 20 до 60 ат. % Ge, для обработки высоким давлением были приготовлены механическим плавлением. Состояние, названное AlGe-I, было получено после воздействия давления от 2.5 до 8 ГПа при комнатной температуре и разгрузки камеры высокого давления до атмосферного давления. Было показано, что состояние AlGe-I стабильно в интервале 60÷100 ат. % Ge. Другое аморфное состояние, AlGe-II, было получено при воздействии давления выше 8 ГПа. Оно имеет более высокую плотность и является, по мнению авторов [159] фазой металлического типа с координационным числом близким к 12.

В работе [165] фазовые превращения под давлением аморфного сплава Al₃₀Ge₇₀, приготовленного по методу, описанному в [158], были исследованы при комнатной температуре методом энргодисперсионной рентгеновской дифракции. Было показано, что при давлении 4.3-5.5 ГПа аморфный образец кристаллизуется в фазу с простой гексагональной структурой (γ -фаза). Фаза γ

устойчива вплоть до 47 ГПа. Эти результаты были подтверждены позднее в [166] для аморфного сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$. Интервал устойчивости в 5 раз превышает определенное в [159] давление образования аморфного состояния AlGe-II, 8 ГПа. При снятии давления γ -фаза переходит обратно в исходное аморфное состояние [165, 166].

Таким образом, в [165, 166] не было зафиксировано образования аморфного состояния похожего на AlGe-II. Это можно отнести на счет различия в составах исходных сплавов и различного состояния образцов. Так исходный материал в [159] представлял собой тонкую смесь г.ц.к. Al и алмазоподобного Ge, приготовленную механическим плавлением порошков элементов. Необходимо провести дополнительные *in-situ* структурные исследования с использованием синхротронного излучения, чтобы обнаружить переход под давлением в аморфное состояние типа AlGe-II.

Первые два галло аморфного AlGe-I расположены при поданным электронной дифракции при 1.96 и 3.27 \AA^{-1} [159]. Первая величина совпадает с величиной, полученной в настоящей работе, а вторая несколько меньше величины в 3.35 \AA^{-1} , определенной нами для аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$. В [159] для аморфного AlGe-I была постулирована структура типа алмаза, и рассчитано расстояние между ближайшими соседями для такой координации, 2.4 \AA (сравнимо с 2.48 \AA определенного нами по парциальной функции радиального распределения Ge-Ge). Весьма похоже на то, что структура аморфного образца AlGe-I, полученного в [159] и массивного аморфного сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$, исследованного нами, достаточно близки к друг другу.

3.4.3 Выводы

Было показано, что эффективное координационное число ($n = 4.5$) для массивного аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ сплава, получаемого нагревом при нормальном давлении закаленной фазы высокого давления того же состава, существенно превышает 4, величину характерную для тетраэдрической координации.

Первый пик общей функции радиального распределения имеет с правой стороны четко выраженное плечо, тянущееся вплоть до 3.1 Å.

Моделирование структуры аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ по методу RMC показало, что парциальная функция радиального распределения для корреляций Ge-Ge имеет острый пик на расстоянии, близком к длине ковалентной связи Ge-Ge, но атомы Ge не образуют тетраэдров (соответствующее координационное число $n = 2.88$). Было показано, что атомные корреляции Al-Ge и Al-Al (с суммарным $n = 5.53$) приводят к увеличению эффективного координационного числа до наблюдаемого значения до 4.5 и ответственны за формирование правого плеча первого пика общей функции радиального распределения $G(r)$. Был сделан вывод, что атомы алюминия ($n = 1.37$) не образуют в сплаве непрерывного кластера.

Глава 4. Транспортные свойства аморфных полупроводников

Практически до настоящего времени транспортные свойства аморфных полупроводников были исследованы только для двух типов аморфных материалов, тонких напыленных пленок, имеющих тетраэдрическую локальную координацию, и массивных халькогенидных стекол, получаемых закалкой расплава [167]. Среди массивных аморфных сплавов, синтезируемых по твердофазным реакциям, электрофизические свойства были исследованы достаточно полно лишь для антимонида галлия [168] и сплавов GaSb-Ge [169]. В обеих работах синтез аморфного образца проводили, разгружая камеру высокого давления при комнатной температуре. Принципиальное отличие образцов, исследованных в [168, 169], от аморфных образцов, использованных в настоящей работе, заключалось в том, что они были многофазны. Присутствие в образце помимо аморфной других фаз, как кристаллических, так и некристаллических, приводило наблюдению разнообразных эффектов. Так в зависимости от температуры синтеза под давлением конечные образцы демонстрировали либо полупроводниковый, либо металлический характер проводимости с переходом в сверхпроводящее состояние при $T < 8$ К [168]. В случае сплавов GaSb с Ge обнаружено изменение типа проводимости при легировании [169]. Авторы [168, 169] констатировали, что поведение температурных зависимостей удельного сопротивления, термоэдс, данных по эффекту Холла не удастся удовлетворительно описать в рамках существующих представлений об аморфных материалах и многокомпонентных системах.

Как было показано в предыдущих главах настоящей работы, нагрев при нормальном давлении закаленных фаз высокого давления приводит к образованию аморфных материалов свободных от включений кристаллических фаз. Состав аморфного сплава может как отличаться от состава равновесных фаз низкого давления (системы Zn-Sb и Al-Ge), так и совпадать с ним (система

Ga–Sb). Различие в составах в первом случае превышает несколько атомных процентов, что, априори, может приводить к принципиальным изменениям зонной структуры полупроводника, типа проводимости и т.п.

При отсутствии в литературе сведений по этому вопросу мы провели измерения электрофизических (транспортных) свойств аморфных полупроводников, проводимости и т.э.д.с., для того чтобы выяснить в какой мере уже развитые в [167] теоретические представления применимы для описания свойств нового типа аморфных полупроводников – продуктов твердофазной аморфизации.

4.1 Система Zn-Sb

Наши предварительные измерения зависимости $\sigma(T)$ для $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ [75] при $205 \leq T \leq 328$ К, показали, что аморфные образцы имеют проводимость активационного типа

$$\text{Ур. 9} \quad \sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / kT)$$

причем и E_σ , и σ_0 меняются от образца к образцу. Измерения, проведенные в более широком температурном интервале, подтвердили этот результат.

Типичные зависимости $\lg(\sigma)$ от T^{-1} показаны на Рис. 69 (кривая 1) [170]. Отклонение этих зависимостей от прямых линий для всех изученных образцов было четко видно лишь при низких температурах, где $\sigma \geq 10^{-8}$ (Ом·см)⁻¹. Линейная аппроксимация экспериментальных кривых при более высоких температурах дала $0.27 \leq E_\sigma \leq 0.30$ эВ и $50 \leq \sigma_0 \leq 1500$ (Ом·см)⁻¹. Разброс значений E_σ и σ_0 для различных образцов, по-видимому, присущ $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$, приготавливаемому таким способом.

У двух из четырех образцов $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$, подвергавшихся дополнительному отжигу до 443 К, был обнаружен рост E_σ и σ_0 (в указанных выше пределах) при увеличении температуры отжига, что согласуется с результатами работы [75]. Зависимости $\sigma(T)$ двух других образцов остались после отжига без

изменения. Мы приходим к выводу, что релаксационные процессы, происходящие при отжиге $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ в интервале $300 \leq T \leq 443$ К и увеличении объема на 5 % [75], практически не влияют на проводимость этого материала. Отжиг в течение 30 мин образца $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ при 453 К приводит к его кристаллизации. Проводимость закристаллизованных образцов почти не зависит от температуры в интервале $5 \leq T \leq 250$ К (кривой 3 на Рис. 69 представлена высокотемпературная часть данных), ее величина существенно превышает проводимость аморфных образцов и близка к проводимости исходного кристаллического двухфазного сплава $\text{ZnSb} + \text{Sb}$.

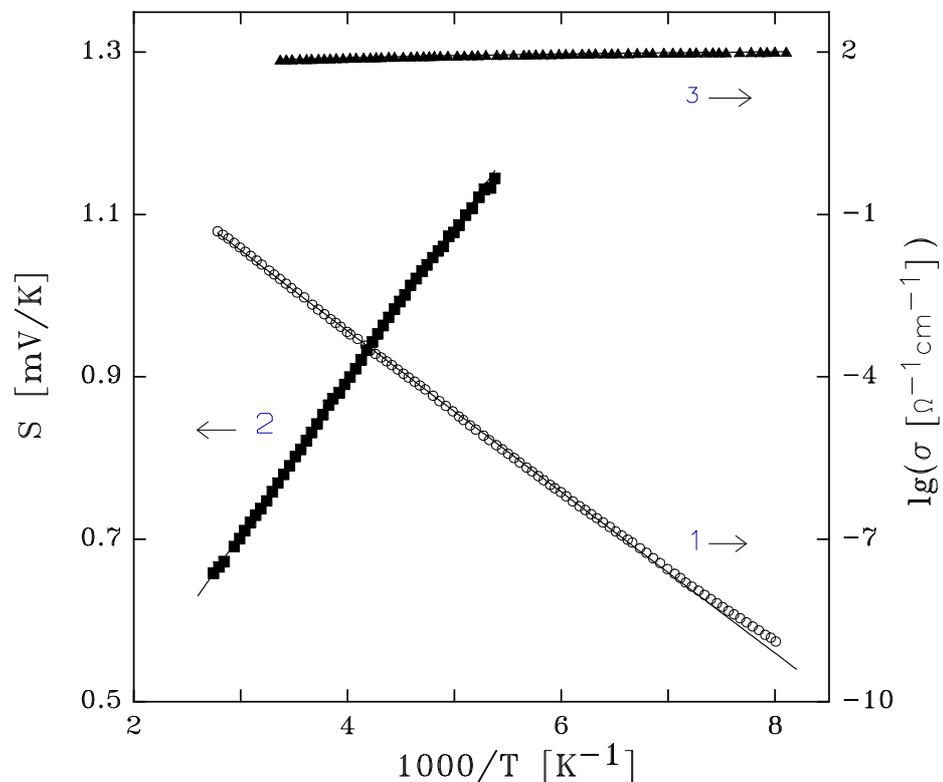


Рис. 69. Температурные зависимости электрической проводимости, σ , (1) и термоэдс, S , (2) аморфного $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ после отжига 30 мин при 373 К, и электрической проводимости (3) того же образца после кристаллизации при 453 К.

Для трех образцов $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ была измерена проводимость на переменном токе. Один из этих образцов отожгли при 403 К, а два остальных не нагревали выше 300 К. Измерения при 300, 260 и 220 К не выявили частотной зависимости их проводимости σ для частот $f \leq 5$ МГц.

Измерения термоэдс $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ были проведены для пяти образцов, включая и отожженные при $T \leq 443$ К. Для всех образцов S была положительна, что соответствует дырочной проводимости, и возрастала приблизительно линейно с обратной температурой. Характерные температурные зависимости термоэдс представлены на Рис. 69, кривая 2. Предполагая, что измеренные зависимости описываются следующим выражением [171, 172]:

$$\text{Ур. 10} \quad S = (k/e)([E_s/kT] + C)$$

где e есть заряд электрона, получаем следующие значения параметров $E_s = 0.19 \pm 0.01$ эВ и $C = 1 \pm 0.5$. Нам не удалось обнаружить сколько-нибудь существенного влияния термообработки на термоэдс образцов. Коэффициент Холла при 300 К всех пяти измеренных образцов был отрицательным $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ и лежал в интервале от -10^2 до -10^3 см³/°К.

По измеренным свойствам $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ следует отнести к классическим аморфным полупроводникам [172]:

- а) Отрицательный знак коэффициента Холла при положительном знаке термоэдс.
 - б) Почти активационный тип проводимости с E_σ близкой по величине к половине ширины запрещенной зоны, E_g , в кристаллическом полупроводнике, ближайшем по составу (в данном случае это – соединение ZnSb с $E_g/2 \approx 0.3$ эВ при 4.2 К [173]).
 - в) Почти линейный рост термоэдс с T^{-1} , величина E_s при этом меньше E_σ .
- Наши результаты можно интерпретировать в рамках общепринятой модели Дэвиса–Мотта для аморфных полупроводников [167].

Эта модель предполагает, что уровень Ферми, E_F , закреплен вблизи середины щели подвижности, E_{mg} , (она, как правило, близка по величине к E_g соответствующего кристаллического полупроводника [172]), там, где находится максимум плотности частично заполненных локализованных состояний. Положительный знак и довольно большая величина термоэдс указывают на то,

что проводимость осуществляется по состояниям вблизи края подвижности, E_V , валентной зоны. Фактически, величина S определяется средним расстоянием, ΔE_{avr} , между E_F и проводящими уровнями [174]:

$$S = \frac{k}{e} \int \frac{E_F - E}{kT} \frac{\sigma(E)}{\sigma} dE = \frac{k}{e} \frac{\delta E_{avr}}{kT}$$

Величина ΔE_{avr} , для $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$, определенная по этому выражению, изменяется от 0.21 эВ при 180 К до 0.24 эВ при 370 К, что составляет порядка $E_{mg}/2$. Если проводимость осуществляется дырками, возбужденными в протяженные состояния, находящиеся выше E_V , тогда $E_{\sigma} = E_F - E_V$; $E_S = E_{\sigma}$ [172, 167], и должно наблюдаться $\Delta E_{avr} > E_{\sigma}$. В нашем случае ΔE_{avr} и E_S значительно меньше E_{σ} , это означает, что доминирует термически активируемая прыжковая проводимость по локализованным состояниям валентной зоны с подвижностью [172, 167]:

$$\text{Ур. 11} \quad \mu_{hop} = \mu_0 \exp(-W / kT)$$

В этом случае термоэдс будет описываться следующим выражением:

$$\text{Ур. 12} \quad S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_F - E_A}{kT} + C \right)$$

где E_A есть край хвоста валентной зоны, а величина C зависит от распределения плотности локализованных состояний по энергии, $N(E)$. Если предположить, что $N(E)$ есть некоторая степень, r , от E в интервале от E_A до приблизительно $E_A + 3kT$,

$$N(E) = K(E_A - E)^r$$

тогда величина C в уравнении Ур. 12 будет почти независима от T , но будет зависеть от r , в частности, $C=2$ для $r = 1$ и $C = 3$ для $r = 2$ [172].

Сравнивая теоретическую и экспериментальную зависимости Ур. 12 и Ур. 10 приходим к выводу, что край хвоста валентной зоны на $E_F - E_A \approx E_S \approx 0.19$ эВ ниже уровня Ферми. Хотя эксперимент дает $C < 2$, мы считаем, что наиболее вероятное значение $r \approx 1$. Из-за сокращения ширины

запрещенной зоны с температурой происходит некоторое уменьшение величины C , что наблюдалось для многих других полупроводников.

Если предположить, что зависимость $E_{mg}(T)$ для $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ близка к $E_g(T)$ для кристаллического ZnSb [173], тогда температурный коэффициент, γ_{FA} , для $E_F - E_A$ (что составляет приблизительно треть от E_g) можно оценить как $\gamma_{mg}/3 \approx 1.3 \times 10^{-4}$ эВ/К. Это уменьшит теоретическую оценку C на $\gamma_{FA}/k \approx 1.5$. Для данного типа зависимости $N(E)$ температурная зависимость σ близка к активационному типу [172], и для $r = 1$ имеем

$$\text{Ур. 13} \quad \sigma = \sigma_1 \exp[-(E_F - E_A + W) / kT]$$

где σ_1 , пропорциональна T . Из-за температурной зависимости предэкспоненциального фактора аппроксимация экспериментальной кривой $\sigma(T)$ для $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ по уравнению Ур. 13 вместо уравнения Ур. 9 дает значения $E_F - E_A + W$ меньше E_σ на величину примерно 0.02 эВ. Это позволяет оценить $W \approx E_\sigma - (E_F - E_A) - 0.02 = 0.07 \pm 0.02$ эВ. При сделанных предположениях фактор σ_1 из уравнения Ур. 13 будет порядка $\sigma_0/3$ при 250 К.

Используя уравнения Ур. 13 и Ур. 11 можно представить факторы σ_1 и μ_0 в следующем виде:

$$\sigma_1 = \frac{1}{6} K v_{ph} e^2 kT \exp(-2\alpha R + \gamma_{FA} / k)$$

и

$$\mu_0 = \frac{1}{6} v_{ph} e R^2 / kT \exp(-2\alpha R)$$

где v_{ph} есть характерная частота фононных колебаний,

R – это длина прыжка,

α – скорость падения атомных волновых функций с расстоянием [172, 167].

Для типичной $v_{ph} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $R = 5 \text{ \AA}$ и $\alpha R \approx 1$ получаем при комнатной температуре $\mu_{hop} \approx 0.02 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, разумную величину для аморфного полупроводника [172].

Что касается большого разброса в значениях σ_1 для разных образцов (в 30 раз), то он может быть вызван относительно небольшой разницей в R , что при экспоненциальной зависимости от R может приводить к существенным различиям. Фактически $K \propto R^{-3}$, и тогда мы получаем $\sigma_1 \propto R^{-1} \exp(-2\alpha R)$.

Отклонение зависимости $\sigma(T)$ от активационного поведения, наблюдаемое при низких температурах (Рис. 69, кривая 1), можно объяснить вкладом от прыжковой проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

Отрицательный знак коэффициента Холла типичен для большинства аморфных полупроводников и обычно обусловлен геометрическими особенностями термически активируемых прыжков дырок [172].

Для данного механизма проводимости частотная зависимость проводимости $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ описывается следующим выражением [172, 175]

$$\sigma(\omega, T) - \sigma(0, T) = A\omega \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{\omega} \right) \right]^4 \exp \left(- \frac{E_F - E_A}{kT} \right)$$

Фактор A , однако, нельзя рассчитать теоретически. Исходя из результатов эксперимента, показавшего, что $\sigma(\omega, T) - \sigma(0, T) \ll \sigma(0, T)$ вплоть до температуры 220 К, можно сделать оценку верхнего предела $A < 10^{-12}$ с/Ом см.

4.2 Система Ga–Sb

В отличие от системы Zn–Sb, для системы Ga–Sb возможно получать аморфные сплавы как строго стехиометрического эквивалентного состава, так и сплавы с отклонением от него в несколько атомных процентов. Мы смогли провести сравнение транспортных свойств $a\text{-Ga}_{50}\text{Sb}_{50}$ и нестехиометрических сплавов $a\text{-Ga}_{100-x}\text{Sb}_x$, для $47.5 < x < 55$. Проводимость на постоянном токе σ и термоэдс S были измерены соответственно в интервалах температур 80÷370 К и 120÷370 К.

Кривые $\sigma(T)$ и $S(T)$ для $a\text{-Ga}_{100-x}\text{Sb}_x$ ($x = 47.5, 50, 52.5, \text{ и } 55$) представлены на Рис. 70 и Рис. 71 [176]. Как видно из Рис. 70, при $T > 180$ К все образцы демонстрируют активационный тип проводимости с $E_\sigma = 0.20, 0.26, 0.28, \text{ и } 0.30$ эВ, соответственно. При более низких температурах наклон кривой $\lg(\sigma)$ от T^{-1} постепенно падает.

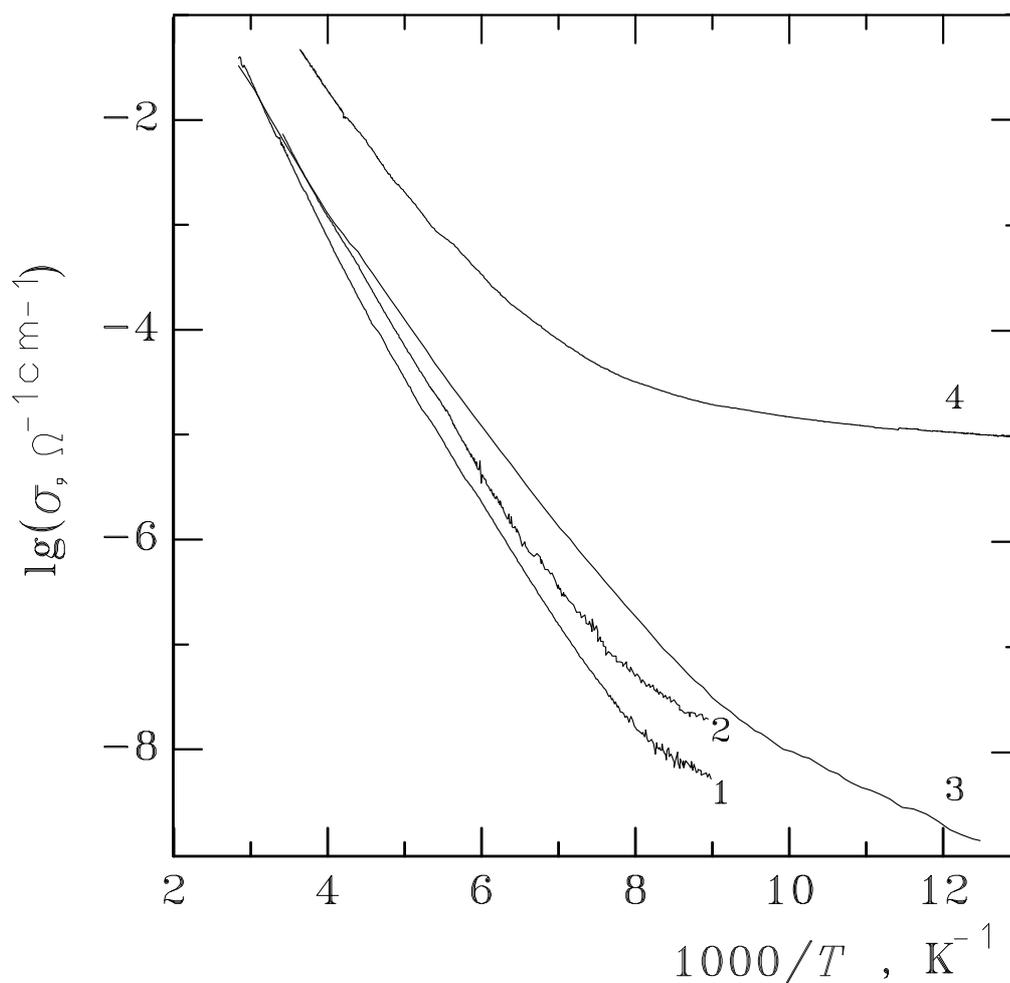


Рис. 70. Температурные зависимости σ для аморфного $\text{Ga}_{100-x}\text{Sb}_x$; с $x = (1) 55, (2) 52.5, (3) 50, \text{ и } (4) 47.5$

Для всех аморфных сплавов Ga–Sb значения S также положительны. Однако, линейность изменения термоэдс с обратной температурой (T^{-1}), и то приближительная, сохраняется лишь при высоких температурах. Понижение температуры до $T < 150 \div 200$ К приводит к резкому падению термоэдс до нуля, исключение составляет лишь состав $x=47.5$. Температурный интервал

активационного поведения $\sigma(T)$ приблизительно соответствует области линейного изменения $S(1/T)$. В этом температурном интервале наклон зависимости $S(1/T)$ положителен для $x = 55$ и отрицателен для $x < 52.5$.

В отличие от нестехиометрического $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$, транспортные свойства стехиометрического и близкого к стехиометрическому $a\text{-Ga-Sb}$ нельзя описать на основе одного механизма проводимости. Кроме того, в предлагаемой схеме необходимо связать наблюдаемое во всем интервале концентраций x постепенное изменение свойств сплавов $a\text{-Ga}_{100-x}\text{Sb}_x$ (Рис. 70 и Рис. 71) с плавным изменением определенных параметров модели.

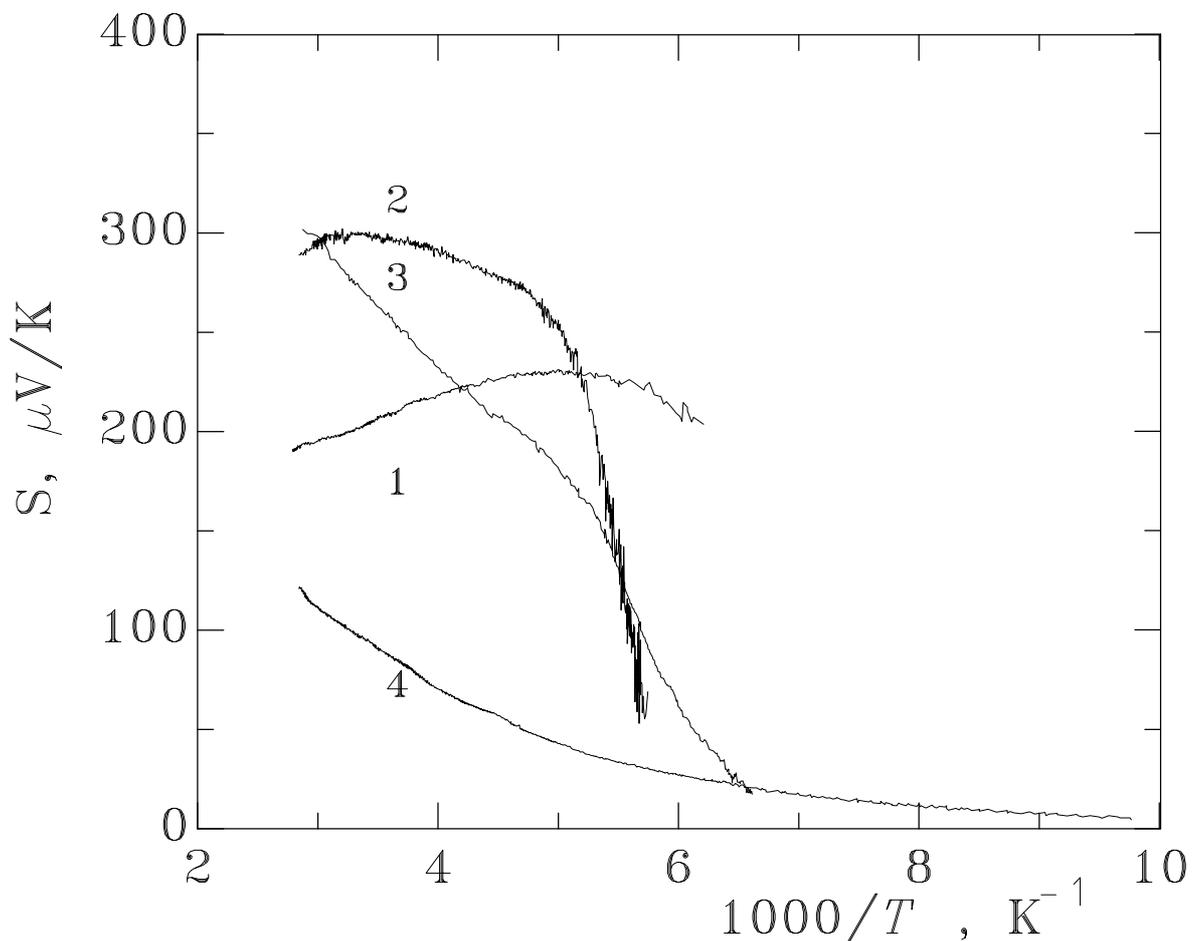


Рис. 71. Температурные зависимости S для аморфного $\text{Ga}_{100-x}\text{Sb}_x$; с $x = (1) 55, (2) 52.5, (3) 50,$ и $(4) 47.5$.

Так в частности, надо дать объяснение величинам и знакам $dS/d(1/T)$ при высоких температурах для различных x . Пожалуй, наиболее необычным представляется то, что для сплавов с $x < 52.5$ кривые $S(1/T)$ имеют

отрицательный наклон, остающийся приблизительно постоянным в широком температурном интервале.

Большие значения $S > k/e$ (невыврожденный случай) в сочетании с $dS/d(1/T) < 0$, которые наблюдаются для образцов $a\text{-Ga}_{100-x}\text{Sb}_x$ с $x < 52.5$ при высоких температурах, обычно объясняют конкуренцией между различными механизмами проводимости сосуществующих в одном температурном интервале. Наличие нескольких механизмов проводимости необходимо, потому что прыжковая проводимость вблизи уровня Ферми, единственный механизм, приводящий $dS/d(1/T) < 0$, не может дать большой величины S [167]. В рамках обычной модели комбинирование двух или более механизмов проводимости не сможет дать постоянного значения $dS/d(1/T)$ в широком интервале температур, будет приводить к зависимости $dS/d(1/T)$ с максимумом. Наблюдаемым для $a\text{-Ga-Sb}$ эффектам можно дать простое и более естественное объяснение если позволить $E_A > E_F$, в отличие от обычных моделей, полагающих для аморфных материалов p -типа $E_A < E_F$.

Используя стандартный полуколичественный подход [167], можно предположить, что плотность состояний в хвосте зоны $N(E) \propto (E_A - E)^n$. При достаточно высоких температурах, когда σ обусловлена в основном состояниями в хвосте зоны, большинство дырок локализовано около максимума $N(E) \exp([E - E_F]/kT)$ при $E_m = E_A - nkT$. Для $E_A < E_F$ это справедливо даже и при низких температурах, но для $E_A > E_F$ это имеет место лишь при $kT < E_F - E_m$, т.е. при $kT > (E_A - E_F)/(n-1)$. При этом условии получаем для

$$\sigma \propto T^n \exp([E_A - E_F + W]/kT)$$

и

$$S \propto (E_F - E_m)/eT = k/e([E_F - E_A]/kT + n) \approx k/e([E_F^0 - E_A^0]/kT + C)$$

где E_F^0 и E_A^0 соответствуют $T=0$ К. Как правило, $n-2 < C < n-1$, что вызвано уменьшением ширины зоны с ростом температуры. Полученные

соотношения общеизвестны, за исключением того, что разность $E_F^0 - E_A^0$ может теперь иметь любой знак. Это делает возможным линейное изменение $S(1/T)$, при этом $dS/d(1/T)$ может иметь любой знак.

Параметрами модели, которые определяют зависимости $\sigma(T)$ и $S(T)$, являются $E_F^0 - E_A^0$, C и W . Для аморфных сплавов $\text{Ga}_{100-x}\text{Sb}_x$ с $x = 47.5, 50, 52.5$ и 55 они равны $E_F^0 - E_A^0 \approx -0.04, -0.04, -0.02$ и $+0.02$ эВ; $C \approx 2.6, 4.7, 4.2$, и 1.5 ; $W \approx 0.24, 0.30, 0.30$, и 0.28 эВ, соответственно.

Описанный выше механизм определяет поведение транспортных свойств α -Ga-Sb при температурах выше $150 \div 200$ К. С уменьшением температуры проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми становится доминирующей, что приводит к резкому падению S .

Аморфные сплавы Ga-Sb продемонстрировали более сложные транспортные свойства, чем аморфный сплав Zn-Sb. Для их описания потребовалось модифицировать модель Мотта-Девиса, предположив, что уровень Ферми может быть расположен в хвосте валентной зоны.

4.3 Система Al-Ge

Образцы аморфного сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ получали, нагревая таблетки закаленной фазы высокого давления γ того же состава (параметры синтеза приведены в Таблице 1, Глава 1). Электрическую проводимость на постоянном токе σ и термоэдс S измеряли в интервалах температур от 6 до 420 К и от 80 до 370 К соответственно.

Характерные температурные зависимости σ и S для двух образцов α - $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ представлены на Рис. 72 и Рис. 73. Как видно из Рис. 72 кривые $\sigma(T)$ при $T > 150$ К имеют приблизительно активационный характер с достаточно большой энергией активации $E_{\text{act}}(T) = -d(\ln\sigma)/d(1/kT)$, превышающей 0.1 эВ [177].

Тем не менее, зависимости $S(T)$ для образцов $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ выглядят весьма необычно. При температурах $300 > T > 150$ К термоэдс уменьшается приблизительно линейно с обратной температурой, $Se/k \approx 5 - 0.05$ [эВ]/ kT , а при $T < 150$ К эта зависимость быстро выполаживается и термоэдс остается положительной и малой по величине, $Se/k \approx 0.4$.

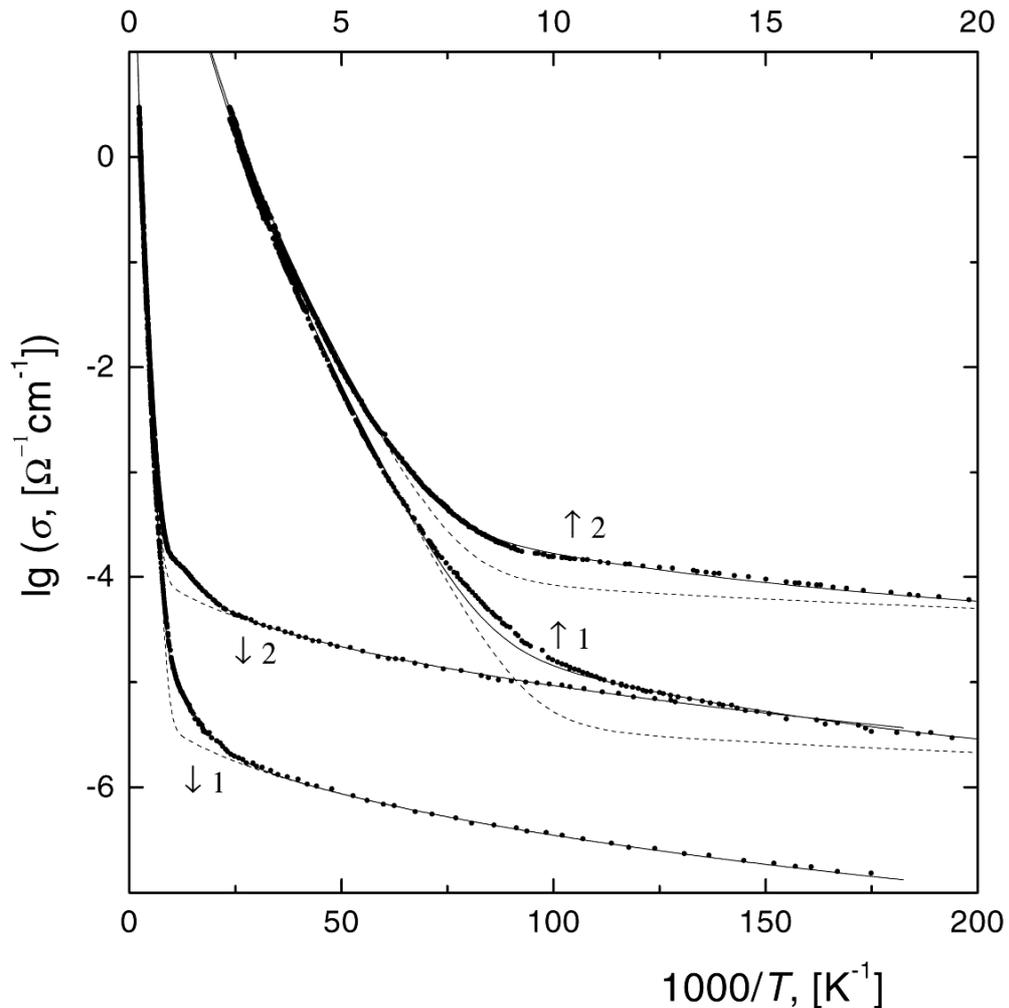


Рис. 72. Температурные зависимости проводимости на постоянном токе σ для двух образцов аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$, нарисованные для двух температурных шкал. Пунктирной линией показаны суммы $\sigma_1(T)$ из Ур. 14 и $\sigma_2(T)$ из Ур. 17 с соответствующими подгоночными параметрами. Сплошной линией даны суммы $\sigma_1(T) + \sigma_2(T) + \sigma_3(T)$, где $\sigma_3(T)$ описывается Ур. 20.

При более низких температурах $E_{\text{act}}(T)$ постепенно падает и при $T < 40$ К, как это видно из Рис. 74, зависимости $\sigma(T)$ хорошо описываются формулой $\sigma_1 = B_1 T^{-1/2} \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ типичной для прыжковой проводимости с переменной

длиной прыжка [167]. Подгоночные параметры этой зависимости для образцов 1 и 2 равны соответственно $B_1 = 0.0029$ и $0.054 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}\text{К}^{1/2}$ и $T_0 = 38000$ и 32000 К

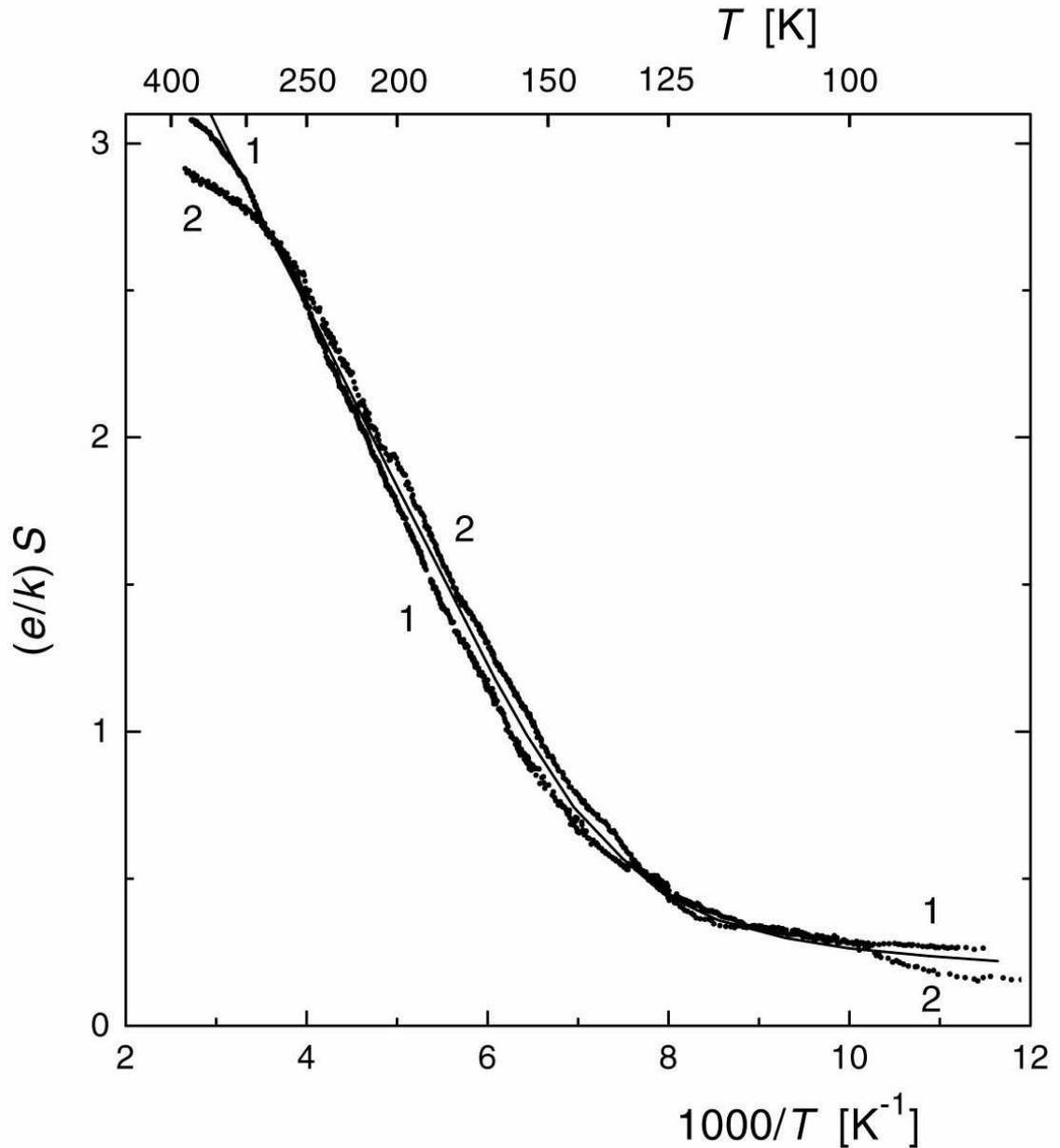


Рис. 73. Температурные зависимости термоэдс S для тех же образцов аморфного $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$, что показаны на Рис. 72 (e – заряд электрона, k – константа Больцмана) Сплошной линией показана зависимость $S(T)$ по Ур. 21, включающая вклады от всех трех рассмотренных механизмов проводимости.

Как видно из Рис. 73, термоэдс аморфного $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ имеет положительный знак, что указывает на p -тип проводимости, характерный для большинства аморфных полупроводников.

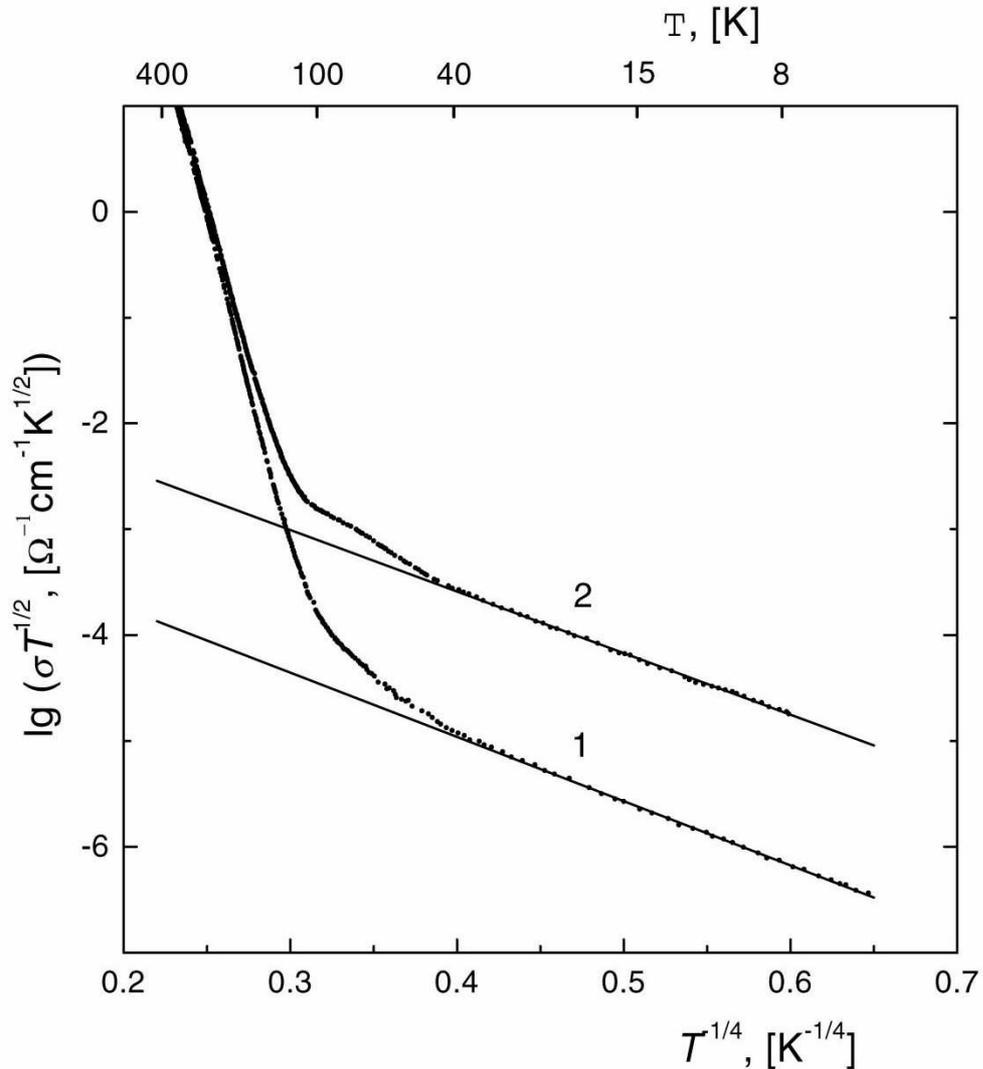


Рис. 74. График Мотта для кривых приведенных на Рис. 72.

4.3.1 НИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Согласно общепринятой модели Мотта–Девиса [167] уровень Ферми E_F в аморфных полупроводниках закреплен в щели подвижности на относительно узком пике плотности состояний $N(E)$ носителей заряда. Этот пик находится вблизи середины щели подвижности. Причиной его образования служат

различные типы дефектов случайной сетки, такие как оборванные связи, вакансии и др.

Низкотемпературные транспортные свойства аморфных полупроводников в рамках этой модели описываются на языке прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям вблизи уровня Ферми. Носители заряда передвигаются между этими состояниями посредством процессов туннелирования, вызванных взаимодействием с фононами, и существует тенденция к увеличению длины прыжка с понижением температуры, если такое перемещение позволяет занять позицию энергетически более близкую к исходной, чем у ближайшего окружения. Такой механизм дает малые величины термоэдс $|S_1 e/k| < 1$ и как правило приводит к уравнению Мотта для проводимости [172, 167]:

$$\text{Ур. 14} \quad \sigma_1 = B_1 T^{-1/2} \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$$

Поведение экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$ образцов $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ следует Ур. 14 при $T < 40$ К (см. Рис. 74), а значения Se/k падают ниже 1 уже при $T < 150$ К (см. Рис. 73). Можно прийти к выводу, что транспортные свойства $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ при $T < 40$ К определяются в основном прыжковым механизмом с переменной длиной прыжка.

В принципе, подход Мотта к прыжковому механизму с переменной длиной прыжка позволяет также предсказать [172, 167], что $T_0 \approx 16\alpha^3/kN(E_F)$ и $B_1 \approx 0.1 e^2 v_{\text{ph}} [N(E_F)/\alpha k]^{1/2}$, где $N(E_F)$ есть плотность состояний при энергии Ферми E_F , α – параметр, характеризующий спад волновых функций носителей заряда с $E = E_F$, и v_{ph} – это частота порядка максимальной частоты фононов. Эти выражения, однако, не позволяют количественно описать проводимость и часто дают неразумные значения для $N(E_F)$ [167]. В случае $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ эти выражения также, по-видимому, не работают и приводят к не согласующимся между собой результатам. Если в уравнение для T_0 подставить экспериментальные значения T_0 и B_1 для образцов 1 и 2 (см. параграф 3) и типичные для аморфных полупроводников значения $v_{\text{ph}} = 10^{12} \text{ c}^{-1}$ и $\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA}$

[167], то получим $N(E_F) \approx 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$. Если использовать уравнение для B_1 , то оно даст $N(E_F) \approx 10^{13}$ до $10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$.

4.3.2 ВЫСОКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

При высоких температурах транспортные свойства аморфных полупроводников в модели Мотта–Девиса определяются прыжковой проводимостью носителей зарядов термически возбужденных в хвосты зон.

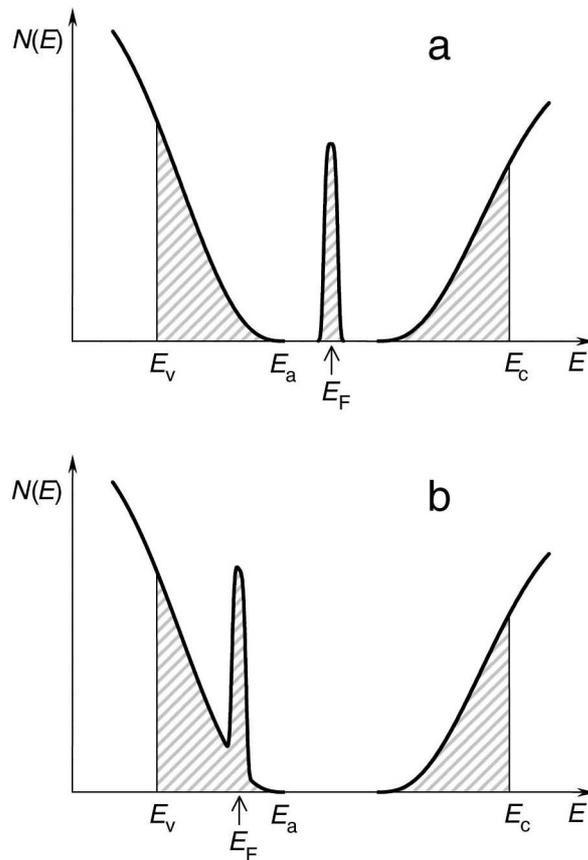


Рис. 75. Схематичная диаграмма плотности состояний для аморфных полупроводников. (а) Обычная модель Мотта–Девиса с узкой зоной вблизи середины запрещенной зоны. (б) Модифицированная модель Мотта–Девиса с узкой зоной, помещенной внутри хвоста валентной зоны. E_F – энергия Ферми; E_a – край хвоста валентной зоны; E_v и E_c – края подвижности для валентной зоны и зоны проводимости соответственно.

Возникновение хвостов связано с отсутствием у аморфных веществ дальнего порядка в расположении атомов, при этом предполагается, что хвосты не пересекаются с пиком плотности состояний на уровне Ферми, см. Рис. 75а.

Основным параметром модели является

$$\Delta E = E_F - E_A$$

где E_a есть энергия края хвоста зоны. Для полупроводников p -типа, таких как $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$, это хвост валентной зоны, и, следовательно, $\Delta E > 0$.

Плотность состояний в хвосте валентной зоны может быть представлена в следующем виде $N(E) \propto (E_a - E)^n$ [172, 167], что приводит к проводимости почти активационного типа

$$\sigma \propto T^n \exp[-(\Delta E + W) / kT]$$

где W есть активационная энергия прыжковой подвижности в хвосте зоны. В том же приближении получаем [172, 167]

$$Se/k \approx \Delta E / kT + n + 1$$

Темоздс, таким образом, невырождена и $Se/k > 1$ и должна возрастать с обратной температурой.

Как видно из Рис. 72 и Рис. 73 при $T > 160$ К аморфный $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ демонстрирует практически активационный характер проводимости с достаточно высокой активационной энергией $E_{\text{act}}(T) > 0.1$ эВ, а также величины $Se/k > 1$. При этом, однако, термоэдс $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ круто падает с обратной температурой, что не согласуется с предсказаниями модели Мотта–Девиса в хвостах зоны. В тоже время, должна иметь место проводимость в хвостах зоны, поскольку любой механизм проводимости по локализованным состояниям около уровня Ферми дает $Se/k < 1$ и малые значения $E_{\text{act}}(T) \ll 0.1$ эВ [172, 167].

Аномальное поведение σ и S при высоких температурах обнаруженное для $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ мы ранее наблюдали для аморфного полупроводника GaSb [176]. Сделав предположение, что для аморфных материалов p -типа $\Delta E < 0$, мы смогли объяснить наблюдавшиеся эффекты. Отрицательные величины ΔE означают, что уровень Ферми закреплен на пике плотности состояний, находящимся в хвосте валентной зоны, как схематично показано на Рис. 75(b). Новые особенности поведения зависимостей $\sigma(T)$ и $S(T)$, вытекающие из

модифицированной таким образом модели Мотта-Девиса, кратко обсуждались в [167]. Далее мы рассмотрим эту модель более подробно.

Согласно выводам работы [172] транспортные свойства аморфных полупроводников p -типа определяются дырками, локализованными около максимума функции $N(E)f(E)[1-f(E)]$, где $f(E) = (1 + \exp[(E_F - E)/kT])^{-1}$ функция распределения Ферми-Дирака. При высоких температурах $f(E)[1-f(E)] \approx \exp[(E - E_F)/kT]$, и для плотности состояний в хвосте валентной зоны $N(E) \propto (E_A - E)^n$ [172, 167] получаем, что конечное выражение $(E_A - E)^n \exp[(E - E_F)/kT]$ имеет максимум при

$$\text{Ур. 15} \quad E_m = E_A - nkT$$

в хвосте валентной зоны. В обычной модели с $E_F > E_A$ (Рис. 75а) на температурный интервал, в котором справедливо Ур. 15, не наложено никаких ограничений. С $E_F < E_A$ (Рис. 75b) это уравнение справедливо лишь для невырожденного случая, когда $(E_F - E_m)/kT > 1$, т.е. при достаточно высоких температурах

$$\text{Ур. 16} \quad T > (E_a - E_F)/(n-1)k = -\Delta E/(n-1)k$$

Согласно [172, 167], $Se/k \approx (E_F - E_m)/kT$ и $\sigma \approx e\mu kTN(E_m)\exp[(E_m - E_F)/kT]$, где подвижность μ имеет термически активируемую природу, $\mu \propto T^{-1}\exp(-W/kT)$. Подставляя E_m из Ур. 15, получаем

$$Se/k \approx (E_F - E_a)/kT + n$$

и

$$\sigma \propto T^n \exp[(E_a - E_F - W)/kT] = T^n \exp[-(\Delta E + W)/kT].$$

Более строгое рассмотрение в [172] дает $Se/k = \Delta E/kT + n + 1$.

При высоких температурах (обычно, при $T > 100$ К) величина ΔE и ширины щели подвижности E_g для большинства аморфных полупроводников изменяются с температурой приблизительно линейно:

$$\Delta E(T)/\Delta E_0 \approx E_g(T)/E_{0g} \approx 1 - \gamma T,$$

где ΔE_0 и E_{0g} относятся к $T = 0$ К [172].

Соответственно выражения для температурных зависимостей проводимости и термоэдс могут быть записаны следующим образом:

$$\text{Ур. 17} \quad \sigma_2 \propto T^n \exp[-(\Delta E + W)/kT] \approx AT^n \exp[-(\Delta E_0 + W)/kT]$$

$$\text{Ур. 18} \quad S_2 e/k \approx \Delta E/kT + n + 1 \approx \Delta E_0/kT + C$$

где

$$\text{Ур. 19} \quad C = n + 1 - \gamma \Delta E_0/k$$

Выражения Ур. 18 и Ур. 19 позволяют оценить величины ΔE_0 и n для $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$. Линейная аппроксимация зависимостей $S(1/T)$ при $T > 130$ К, представленная на Рис. 73 дает $C \approx 5.0$ и $\Delta E_0 \approx -0.05$ эВ.

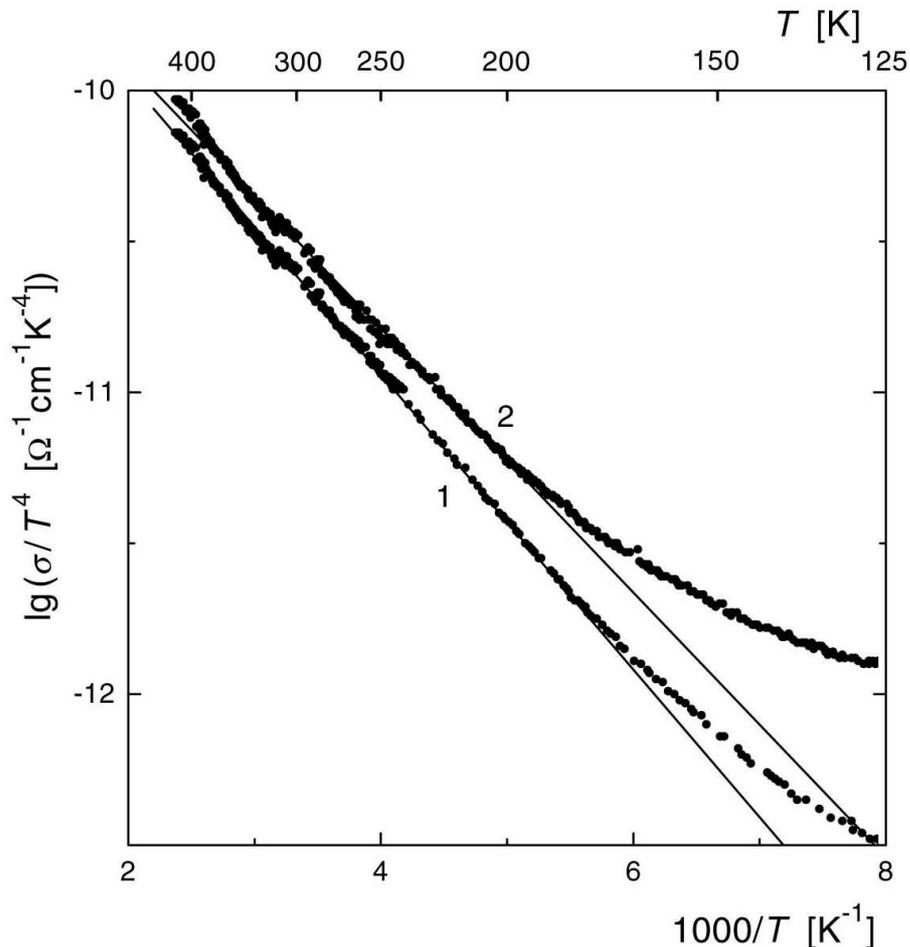


Рис. 76. График, иллюстрирующий применимость Ур. 17 с $n = 4$ к описанию экспериментальных данных на Рис. 72.

Принимая для $\gamma = 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, значение типичное для аморфных полупроводников [172], получаем $\gamma \Delta E_0/k < 0.1$ и, соответственно, $n \approx C - 1 \approx 4$.

Как видно из Рис. 76, при $T > 190$ К экспериментальные зависимости хорошо описываются Ур. 17 с $n = 4$, полученным из анализа зависимостей $S(T)$. Параметры подгонки равны $A = 1.03 \cdot 10^{-9}$ и $0.93 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ К}^{-4}$ и $\Delta E_0 + W = 0.097$ и 0.087 эВ для образцов 1 и 2 соответственно. Учитывая значение $\Delta E_0 = -0.05$ эВ, полученное из измерений термоэдс, получаем величину энергии активации прыжковой подвижности $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ $W \approx 0.14$ to 0.15 эВ.

Для определенных таким образом величин ΔE_0 и n условие применимости невырожденной статистики Больцмана, использованное при выводе Ур. 15 для E_m , оказывается справедливым при $T > 200$ К. Проведенные выше вычисления оказываются самосогласованными в этом температурном интервале.

Полученные выражения Ур. 17 и Ур. 19 формально идентичны выражениям в стандартной модели Мотта–Девиса, но они, тем не менее, отличаются от них в двух аспектах: а) ΔE отрицательна и б) выражения справедливы только при высоких $T > |\Delta E|/(n-1)k$.

Необходимо отметить, однако, что на транспортные свойства аморфных полупроводников при высоких температурах будет оказывать влияние проводимость по дыркам, возбуждаемым в делокализованные состояния ниже края зоны подвижности E_v . Следует ожидать в этой связи, что отклонения зависимостей $S(T^{-1})$ для $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$, наблюдаемые при $T > 300$ К (Рис. 73), могут быть вызваны ростом вклада именно этого механизма проводимости.

4.3.3 ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Пунктирные линии на Рис. 72 показывают сумму зависимостей $\sigma_1(T)$ и $\sigma_2(T)$, задаваемых Ур. 14 и Ур. 17 соответственно. Хорошее соответствие этих кривых экспериментальным точкам наблюдается при $T > 150$ К и $T < 40$ К. Однако, в достаточно широком интервале температур от 40 до 150 К расчетные кривые существенно отличаются от экспериментальных. Это отличие может

быть вызвано вкладом от другого, третьего механизма: прыжковая проводимость с постоянной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми.

Действительно, прыжковый режим с переменной длиной прыжка, доминирующий при низкой температуре, должен смениться с ростом температуры режимом с постоянной длиной прыжка, потому что длина прыжка при этом должна достигнуть минимально возможного значения, когда носители заряда будут перепрыгивать в позиции ближайших соседей [167]. Проводимость с постоянной длиной прыжка обычно представляют в виде

$$\text{Ур. 20} \quad \sigma_3 \approx B_3 \exp(-w_3/kT)$$

где w_3 энергия имеет порядок полуширины пика плотности состояний на уровне Ферми [167]. Величина S остается при этом меньше k/e .

Как правило, вклад этого механизма в проводимость можно наблюдать достаточно редко, поскольку обычно превалируют другие типы проводимости. Однако, в случае $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ вклад этого механизма представляется значительным в широком температурном интервале, что позволяет надежно определить значения подгоночных параметров $B_3 = 1.1 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ (Ом·см)⁻¹ для образцов 1 и 2, соответственно, и $w_3 \approx 0.02$ эВ для обоих образцов.

Аморфный сплав $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ является полупроводником p -типа. Температурные зависимости его проводимости $\sigma(T)$ и термоэдс $S(T)$, рассчитанные как сумма вкладов трех различных механизмов проводимости, рассмотренных выше, представлены на Рис. 72 и Рис. 73 сплошными линиями:

$$\sigma(T) = \sigma_1 + \sigma_3 + \sigma_2 = B_1 T^{-1/2} \exp[-(T_0/T)^{1/4}] + B_3 \exp(-w_1/kT) + AT^4 \exp[-(\Delta E_0 + W)/kT]$$

$$\text{Ур. 21} \quad S(T) = (S_1 \sigma_1 + S_3 \sigma_3 + S_2 \sigma_2) / \sigma$$

где $S_1 e/k \approx S_3 e/k \approx 0.2$ и $S_2 e/k = \Delta E_0/kT + n + 1$.

При $T < 40$ К доминирует проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми, что дает $\sigma_1 \approx B_1 T^{-1/2} \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ и $S_1 e/k \ll 1$. Параметр B_1 варьируется от 0.003 до

$0.06 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}^{1/2}$ для различных образцов $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$, в то время как $T_0 \approx 35000\text{К}$ для всех образцов.

В промежуточном интервале температур от 40 до 150 К существенный вклад в транспортные свойства $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ вносит прыжковая проводимость с постоянной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми. Этот механизм дает проводимость $\sigma_3 \approx B_3 \exp(-w_3/kT)$ с малой энергией активации $w_3 \approx 0.02$ эВ и термоэдс $S_3 e/k \ll 1$.

При $T > 150$ К транспортные свойства $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ определяются в основном проводимостью в хвосте валентной зоны. В отличие от всех других аморфных полупроводников за исключением $a\text{-GaSb}$ [176] аморфный $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ демонстрирует такую совокупность зависимостей $\sigma(T)$ и $S(T)$, которую невозможно описать в рамках обычной модели Мотта–Девиса. Было сделано предположение, что энергия Ферми может быть меньше энергии края хвоста валентной зоны. Измененная таким образом модель Мотта–Девиса позволила дать самосогласованное описание транспортных свойств $a\text{-Al}_{32}\text{Ge}_{68}$. Высокотемпературная проводимость описывается выражением $\sigma_2 = AT^n \exp[-(\Delta E_0 + W)/kT]$, а термоэдс $S_2 e/k = \Delta E_0/kT + n + 1$, где $A \approx 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}^{-4}$ и $n \approx 4$. Величина $\Delta E_0 \approx -0.05$ эВ представляет собой разницу между энергией Ферми и энергией края хвоста зоны при $T = 0$ К и $W \approx 0.15$ эВ есть энергия активации прыжковой подвижности в хвосте валентной зоны.

4.4 Выводы

Результаты измерений электрических свойств массивного аморфного сплава $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ можно интерпретировать в рамках общепринятой модели [167], часто используемой для аморфных полупроводников. Так $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ имеет следующие характерные особенности:

Уровень Ферми закреплен в середине щели подвижности шириной около 0.6 эВ. Доминирует прыжковая проводимость по дыркам, термически возбуждаемым в хвост валентной зоны. Энергия активации составляет порядка 0.07 эВ.

Край хвоста валентной зоны лежит на 0.19 эВ ниже уровня Ферми.

Приведенные выше параметры относятся к $T=0$, и релаксационные процессы, происходящие в $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ при температурах вплоть до температуры кристаллизации, незначительно изменяют их величину.

Исследованные аморфные сплавы Zn-Sb , $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($47.5 \leq x \leq 55$) и $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ демонстрируют активационный тип проводимости и т.э.д.с., характерный для аморфных полупроводников. По совокупности измеренных параметров $a\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ следует отнести к классическим аморфным полупроводникам. Его свойства вполне могут быть описаны в рамках модели Мотта–Девиса, и он может быть использован как модельный массивный аморфный материал с относительно высокой термической стабильностью для исследования различных аспектов природы аморфного состояния.

Оказалось, что в отличие от аморфного $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ транспортные свойства $a\text{-GaSb}$ и $a\text{-Al-Ge}$ не могут быть описаны в рамках стандартной модели Мотта–Дэвиса, и она была скорректирована таким образом, чтобы учесть возможность закрепления уровня Ферми на краю зонного хвоста локализованных состояний.

Глава 5. Фазовые переходы под высоким давлением в аморфных сплавах

5.1 Система Zn-Sb

5.1.1 ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И БАРИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ СПЛАВА ZN-SB

Как известно, аморфные сплавы Zn-Sb демонстрируют в широком интервале температур активационный тип электрической проводимости, $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/T)$, [19].

Значения сопротивления аморфных образцов $Zn_{41}Sb_{59}$ полученных из образцов δ -фазы в одинаковых условиях воспроизводятся плохо, так при нагреве до комнатной температуры были получены образцы с $50 \leq \rho(293 \text{ К}) \leq 500 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Впрочем, для каждого образца увеличение температуры отжига приводило к росту ρ , причем возрастала и ΔE , и предэкспоненциальный фактор. В качестве примера, на Рис. 77 приведены две температурные зависимости ρ для образца, нагретого вначале до $T_a = 293 \text{ К}$ (кривая 1, $\Delta E = 0.28 \text{ эВ}$), а затем отожженного при 383 К (кривая 2, $\Delta E = 0.30 \text{ эВ}$); измерения каждой зависимости проводили ниже соответствующей T_a [178].

Зависимости ρ от давления аморфных образцов $Zn_{41}Sb_{59}$ измеряли в процессе ступенчатого повышения и понижения давления при комнатной температуре. Образцы выдерживали при каждом фиксированном значении P до прекращения временного дрейфа ρ (если таковой наблюдался) и конечное значение ρ наносили на график. Характерные кривые представлены на Рис. 78.

С увеличением давления до 7 ГПа сопротивление падает примерно на пять порядков по величине. Наряду с участками постоянного падения сопротивления на кривой наблюдаются две очень узкие ступени. Положение ступеней изменяется от образца к образцу в пределах $1.6 \div 2.3 \text{ ГПа}$ для первой ступени и $4.3 \div 5.3 \text{ ГПа}$ для второй. Высота первой ступени также заметно

меняется от образца к образцу (ср. Рис. 78 и врезку на нем), в то время как высота второй ступени оставалась неизменной для всех исследованных образцов.

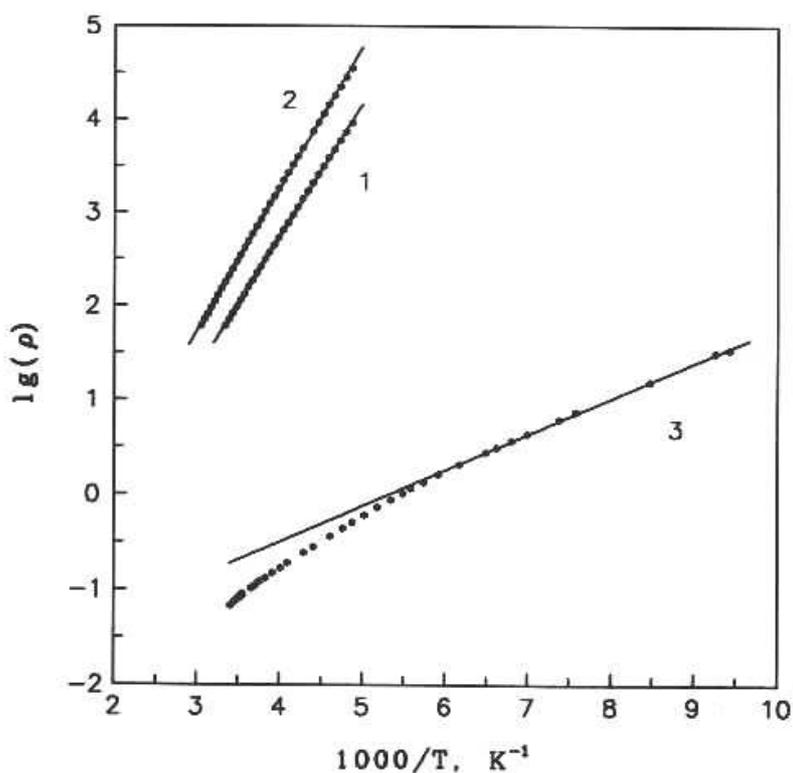


Рис. 77. Десятичный логарифм электрического сопротивления ρ (Ом·см) как функция обратной температуры для аморфных образцов $Zn_{41}Sb_{59}$: кривая 1, $P = 1$ атм, образец получен отжигом δ -фазы при 293 К в течение 15 мин; кривая 2, $P = 1$ атм, тот же образец после дополнительного отжига при 363 К в течение 2 часов; кривая 3 $P = 3.5$ ГПа, образец получен отжигом δ -фазы при 293 К в течение 24 часов.

Временной дрейф ρ наблюдался во всем исследованном интервале давлений и составлял 1÷3 часа в окрестности ступеней и 15÷30 мин вдали от них. Значительное увеличение продолжительности временного дрейфа электросопротивления при давлениях близких к положению ступеней позволяют связать эти ступени с фазовыми переходами первого рода (далее $a \rightarrow a'$ и $a' \rightarrow a''$), имеющими, скорее всего, термоактивационную природу.

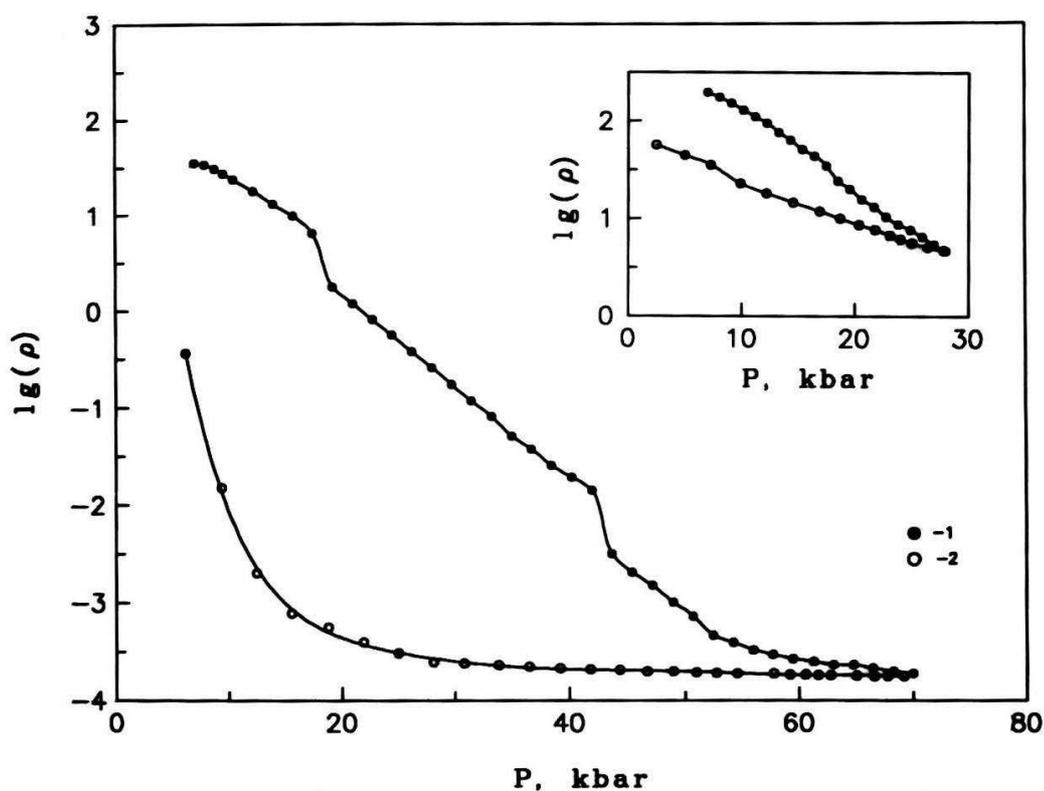


Рис. 78 Десятичный логарифм электросопротивления ρ (Ом·см) как функция давления при комнатной температуре для аморфных образцов $Zn_{41}Sb_{59}$, полученных отжигом δ -фазы при 293 К в течение 24 часов и при 373 К в течение 30 мин (врезка): кривая 1, увеличение давления; кривая 2, уменьшение давления.

Поведение ρ при понижении давления отличается от наблюдавшегося при росте давления. При понижении давления время дрейфа уменьшается до 2-4 мин, времени характерного для выравнивания давления в рабочей зоне камеры высокого давления. Как видно из Рис. 78 зависимости $\rho(P^{\downarrow})$ не совпадают с зависимостями $\rho(P^{\uparrow})$ даже в точках достаточно удаленных от ступеней на кривой $\rho(P^{\uparrow})$. Наблюдающийся временной дрейф ρ при каждом фиксированном давлении и необратимость изменения электрического сопротивления указывают на то, что при первом цикле нагружения происходит плавная релаксация исходного аморфного состояния, что вносит существенный вклад в общий наклон зависимости $\rho(P^{\uparrow})$.

При понижении давления с 2.8 ГПа (см. врезку на Рис. 78) на кривой $\rho(P^{\downarrow})$ при давлении около 0.8 ГПа наблюдался изгиб. Можно предположить, что этот изгиб и ступень при 1.8 ГПа на кривой $\rho(P^{\uparrow})$ связаны с обратимым переходом первого рода $a \rightarrow a'$, имеющего гистерезис порядка 1 ГПа.

После приложения к образцу давления в 7 ГПа дальнейшее снижение давления до 3 ГПа не приводит к каким-либо заметным изменениям сопротивления. При дальнейшем понижении давления сопротивление образца начинает возрастать все более резко, при этом результирующая зависимость $\rho(P^{\downarrow})$ остается гладкой в пределах ошибки измерения. Поведение сопротивления показывает таким образом, что переход $a' \rightarrow a''$ (ступень на зависимости $\rho(P^{\uparrow})$ при $P \approx 4.3$ ГПа) имеет большой гистерезис, он составляет не менее 2 ГПа.

При $P = 3.5$ ГПа и 7.0 ГПа были измерены зависимости $\rho(T)$ при $110 \leq T \leq 293$ К. Перед измерениями образцы выдерживали при данных давлениях в течение 24 часов при комнатной температуре. Никакого временного дрейфа сопротивления не было обнаружено при изменении температуры, и зависимости $\rho(T^{\uparrow})$ и $\rho(T^{\downarrow})$ совпадали в пределах экспериментальной ошибки.

При атмосферном давлении зависимости $\rho(T)$ исходных образцов аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ имеют активационный характер, см. Рис. 77 кривые 1 и 2. При $P = 3.5$ ГПа сплав остается полупроводником, но температурная зависимость его сопротивления уже не является экспоненциальной (см Рис. 77, кривая 3, сплошная линия с наклоном $\Delta E = 0.075$ эВ нарисована для того, чтобы наглядно показать отклонение экспериментальных данных от линейной зависимости). Эта кривая, как видно из Рис. 79, хорошо аппроксимируется зависимостью вида $\rho(T) \propto (T/T_0)^{0.35} \exp(T_0/T)^{1/4}$, характерной для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми [167] (в нашем случае, $T_0 = 7.5 \times 10^7$ К). При $P = 7.0$ ГПа (Рис. 80, кривая 1), судя по порядку величины ρ и его температурной

зависимости (малый но вполне заметный рост с T при низких температурах), образец становится полуметаллом.

Можно предложить следующее объяснение наблюдавшегося поведения ρ : с увеличением давления щель в спектре электронных состояний становится уже, и хвосты зон локализованных состояний перекрываются все сильнее. Их плотность на уровне Ферми становится достаточно высокой для того, что бы прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка преобладала над межзонной проводимостью. При дальнейшем росте давления щель исчезает. Подобные эффекты типичны для многих аморфных полупроводников под давлением [179].

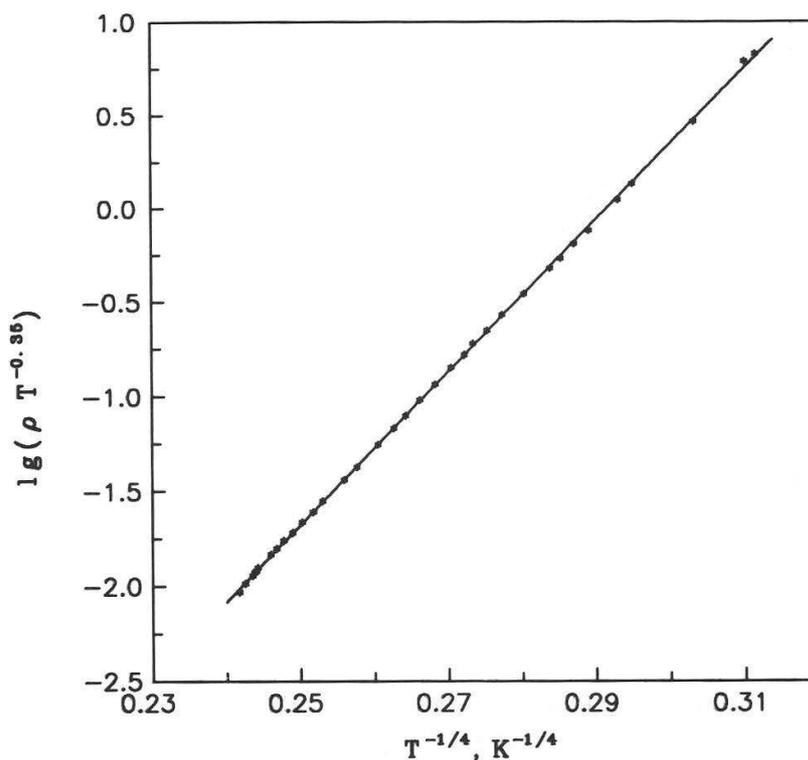


Рис. 79. График Мотта для кривой 3 на Рис. 77.

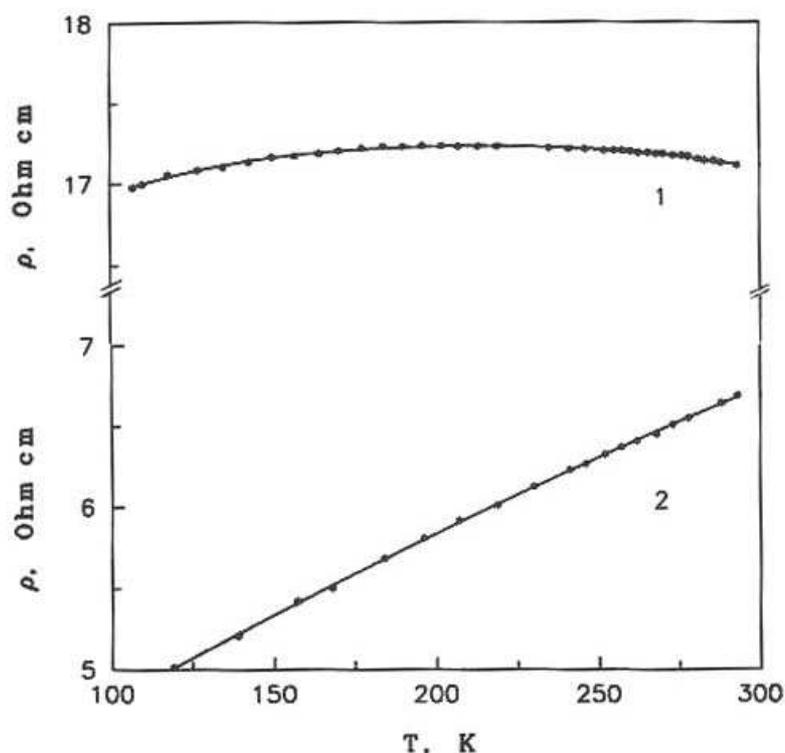


Рис. 80. Температурная зависимость электрического сопротивления ρ при $P = 7.0$ ГПа для образца аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$, полученного при отжиге δ -фазы при 293 К в течение 24 часов (кривая 1) и для того же образца превращенного в δ -фазу путем нагрева до 623 К без изменения давления (кривая 2).

То, что образцы $Zn_{41}Sb_{59}$ остаются аморфными при описанных манипуляциях под высоким давлением подтверждается следующими экспериментальными фактами:

(а) После завершения измерений и снижения давления при комнатной температуре до атмосферного образцы подвергали рентгеновскому анализу, они были полностью аморфными. Этот факт служит доказательством того, что образцы не испытывали, даже частично, перехода ни в кристаллическую смесь ($ZnSb + Sb$) ни в δ -фазу, термодинамически равновесные состояния соответственно при низком и высоком давлении. Действительно, смесь ($ZnSb + Sb$), раз образовавшись, не будет переходить в неравновесное аморфное состояние.

(б) Что касается δ -фазы, то дополнительные эксперименты показали – снижение давления при комнатной температуре приводит к прямому переходу

$\delta\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ в смесь кристаллического ZnSb и сурьмы, минуя стадию аморфизации. Заметим также, что порядок величин ρ и вид зависимостей $\rho(T)$ при $P = 7.0$ ГПа исходного аморфного $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ и $\delta\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ существенно отличаются, см. Рис. 80.

Несколько образцов аморфного $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ выдерживали при заданном давлении от 2.8 до 7.0 ГПа при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем образцы либо закаливали под давлением, либо медленно охлаждали до 100 К. Температура в 100 К достаточно низка для того, что бы зафиксировать любую кристаллическую фазу высокого давления известную в Zn-Sb и многих других системах [180]. Рентгеновский анализ полученных образцов при атмосферном давлении и 100 К показал, что все они являются аморфными.

Нельзя было исключить того, что под давлением 7 ГПа и комнатной температуре может происходить образование метастабильной кристаллической фазы с металлической проводимостью. При нагреве она необратимо переходит в δ -фазу, а при понижении давления она аморфизуется даже при 100 К. Для проверки этого предположения необходимы были структурные исследования непосредственно под давлением. Их результаты подробно изложены в параграфе 5.1.3.

5.1.2 ПЬЕЗОМЕТРИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Поведение объема V при комнатной температуре и давлении до 2.8 ГПа было исследовано на двух образцах аморфного $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$, приготовленных путем нагрева δ -фазы соответственно до 293 и 413 К. Были получены качественно похожие результаты и на Рис. 81 представлены зависимости $V(P)$ для второго образца с максимальным исходным удельным объемом, демонстрирующие наиболее четко наблюдавшиеся эффекты.

Представленные зависимости снимали при ступенчатом повышении и понижении давления, при каждом заданном давлении образец выдерживали до

остановки изменения его объема, конечное значение объема наносили на график.

В первом цикле нагружения плавное уменьшение объема образца с увеличением давления сменилось более резким его падением в интервале 2.0÷2.4 ГПа (Рис. 81, кривая 1). Любое увеличение давления приводило к росту времени дрейфа V , для завершения этого процесса требовалось 5÷10 мин при $P < 1.8$ ГПа и при $P > 2.5$ ГПа и 25÷30 мин при $2.0 < P < 2.4$ ГПа.

Поведение объема образца и его электрического сопротивления (Рис. 78) при повышении/понижении давления похожи, а более продолжительный дрейф ρ , очевидно, вызван более высокой относительной точностью электрических измерений. Это сходство позволяет сделать вывод, что наблюдаемые особенности зависимостей ρ и V связаны с одними и теми же процессами, а именно, постепенной и необратимой релаксацией аморфного состояния, происходящей во всем интервале давлений и фазовым переходом $a \rightarrow a'$ при $P \approx 2.0$ ГПа. Уменьшение объема образца при $P > 2.0$ ГПа подтверждает то, что это переход первого рода.

Зависимость $V(P^{\downarrow})$ (Рис. 81, кривая 2) показывает, что переход $a \rightarrow a'$ имеет большой гистерезис, поскольку увеличение объема, которое можно отнести к обратному $a' \rightarrow a$ переходу, происходит лишь при $P < 0.4$ ГПа. Также как и в случае измерений $\rho(P^{\downarrow})$ не наблюдается временного дрейфа V при понижении давления.

При втором и последующих циклах повышения и понижения давления воспроизводятся все детали в поведении объема образца. Перед каждым циклом пьезометр полностью разгружали, и образец подвергался действию остаточного давления (из-за трения в ячейке высокого давления) величиной 0.03 - 0.05 ГПа в течение времени от 10 мин до 10 дней. Воспроизводимость зависимостей $V(P)$ в последующих циклах означает, что стабильное аморфное состояние образца $Zn_{41}Sb_{59}$ достигается при этом давлении менее чем за 10 мин. В пятом цикле нагружения (кривая 3) объем образца непрерывно падает при

давлениях до 1.8 ГПа. Наклон кривой при этом несколько уменьшается с давлением, что типично для однофазных материалов. Временного дрейфа объема при этом не наблюдалось. Зависимость $V(P^i)$, полученная при последующей разгрузке (кривая 4) практически совпадала с кривой разгрузки в первом цикле измерения (кривая 2).

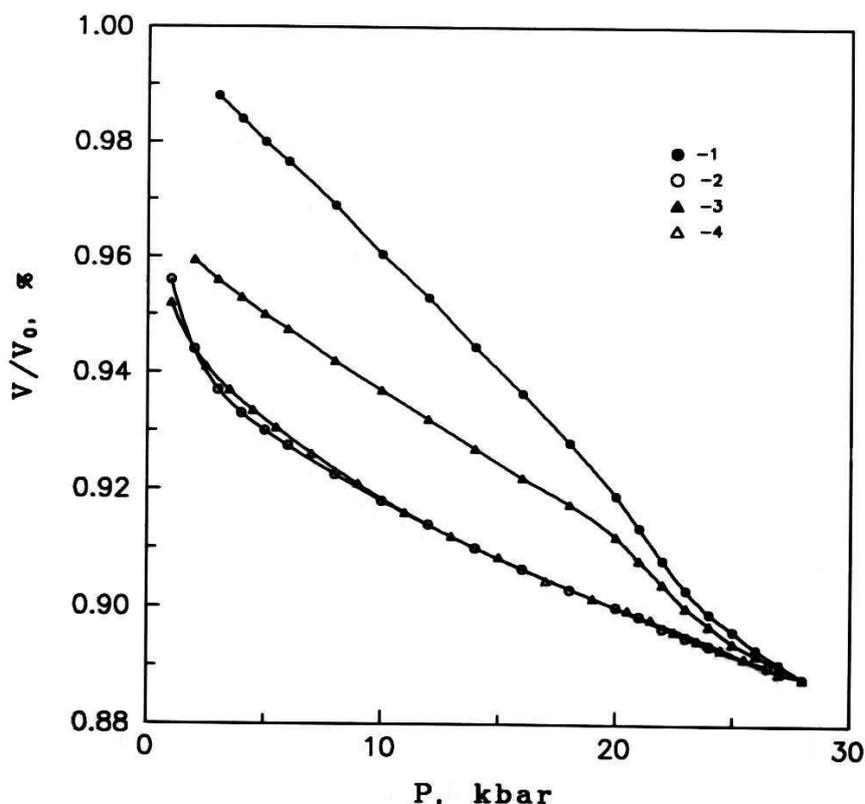


Рис. 81. Относительный объем V/V_0 как функция давления при комнатной температуре для аморфного образца $Zn_{41}Sb_{59}$, полученного при нагреве при атмосферном давлении от 100 до 413 K со скоростью 5 K min^{-1} : кривые 1, 2, первый цикл повышения и снижения давления; кривые 3, 4 пятый цикл. V_0 есть исходный объем образца при атмосферном давлении (см. текст).

Совпадение кривых $V(P^i)$ демонстрирует отсутствие явлений необратимой релаксации, как при первом уменьшении давления, так и при последующих циклах измерений. Это означает, что в этих циклах степень релаксации образца соответствует 2.8 ГПа, максимальному давлению, приложенному в первом

цикле нагружения. Экстраполяция зависимостей $V(P^\downarrow)$ 1 и 3 к атмосферному давлению показывает, что эта степень релаксации характеризуется необратимым уменьшением исходного объема образца приблизительно на 3.5 %.

Как видно из Рис. 81, давление фазового перехода $a \rightarrow a'$ (обычно определяемое по точке, где наклон зависимости $V(P^\uparrow)$ достигает максимума) было одинаково в первом и в пятом цикле нагрузки и равнялось приблизительно 2.2 ГПа. Объемный эффект этого перехода ΔV определяли по расстоянию между прямыми линиями касательным к частям кривых $V(P^\uparrow)$, прилегающим к области перехода при $P = 2.2$ ГПа. Величина ΔV оказалась одинаковой для первого и пятого цикла нагружения и составила около 0.8%. Этот факт служит серьезным свидетельством в пользу того, что фазовый переход $a \rightarrow a'$, несмотря на большой гистерезис, является почти полностью обратимым. Следует отметить и то, что однажды наблюдался заметный перегиб на кривой $\rho(P^\downarrow)$ в районе 0.8 ГПа, таким образом, для некоторых аморфных образцов $Zn_{41}Sb_{59}$ гистерезис может быть существенно меньше.

Сделанные выше численные оценки объемного эффекта превращения можно рассматривать, к сожалению, лишь как полуколичественные. Причина заключается в том, что для заполнения передающей давление средой (свинец) всего объема ячейки высокого давления необходимо было приложить давление около 0.3 ГПа. Измерения зависимостей $V(P^\uparrow)$ начинали лишь с 0.3 ГПа, и исходный объем образца V_0 определяли по линейной экстраполяции такой зависимости к атмосферному давлению. Принимая во внимание наблюдавшиеся значительные релаксационные эффекты, нельзя исключить, что при $P < 0.3$ ГПа эта зависимость идет более круто. Тем не менее, мы рискнем сделать оценку сжимаемости, $(1/V_0)(\partial V/\partial P)$, аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ в a - и a' -состояниях. Так в пятом цикле нагрузки-разгрузки они составили 2.6×10^{-2} и 1.6×10^{-2} ГПа⁻¹ соответственно (первую величину оценивали по

среднему наклону зависимости $V(P^\uparrow)$ при $P < 1.8$ ГПа, а вторую – по зависимости $V(P^\downarrow)$ при $1.5 < P < 2.8$ ГПа).

Выводы

При атмосферном давлении аморфное состояние сплава $Zn_{41}Sb_{59}$, получаемое при твердофазной аморфизации δ -фазы, является кинетически стабильным при комнатной температуре, но претерпевает изменения при нагреве образца до более высоких температур. Принимая во внимание температурные зависимости тепловыделения и длины образца, измеренные при постоянной скорости нагрева, мы приходим к выводу, что процесс релаксации в интервале температур $300 \div 425$ К (Рис. 15 и Рис. 17) носит скачкообразный характер.

Приложение давления до 7.0 ГПа при комнатной температуре приводит к понижению электросопротивления аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ на пять порядков по сравнению с его значением при атмосферном давлении. Активационный характер электрической проводимости исходных аморфных сплавов при атмосферном давлении (Рис. 77, кривые 1 и 2) становится при $P = 3.5$ ГПа типичным для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (Рис. 79) и затем полуметаллическим при $P = 7.0$ ГПа (Рис. 80, кривая 1).

Два фазовых перехода первого рода, сопровождающихся падением сопротивления, происходят в исходно аморфном сплаве $Zn_{41}Sb_{59}$ при давлении меняющимся от образца к образцу, $1.6 \div 2.3$ ГПа и $4.3 \div 5.3$ ГПа соответственно. Оба перехода имеют большой гистерезис (Рис. 78). (Суть второго перехода, будет рассмотрена в двух следующих параграфах).

Переход, происходящий при давлении около 2.0 ГПа, является обратимыми и сопровождается падением объема образца приблизительно на 0.8%, причем это значение хорошо воспроизводится во многих циклах повышения и понижения давления (Рис. 81). Большой наклон зависимости $V(P^\uparrow)$ в первом цикле связан с процессом постепенной релаксации исходного аморфного состояния образца.

5.1.3 РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

На Рис. 82, кривая *a*, представлен спектр исходного аморфного образца $Zn_{41}Sb_{59}$ перед приложением давления, полученный методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции (ЭДРД), см. 1.7).

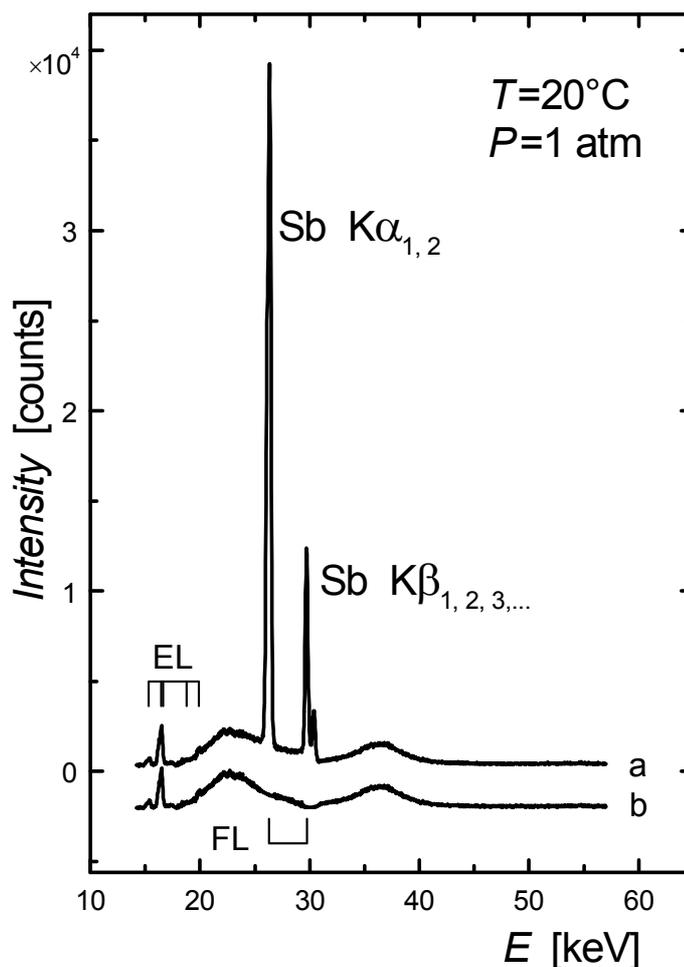


Рис. 82. (а) Экспериментальный ЭДРД спектр аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ в ячейке с алмазными наковальнями в нормальных условиях. (b) Тот же спектр после вычитания флуоресцентных линий. Этот спектр приведен здесь для сравнения. Он представлен в более крупном масштабе на Рис. 83 кривой с надписью «0 ГПа». Угол дифракции равен $2\Theta = 9.7174^\circ$. Положение флуоресцентных линий (FL) и эскейп-линий (EL) показано вертикальными штрихами.

Кроме дифракционной картины от $Zn_{41}Sb_{59}$ спектр содержит две группы сильных флуоресцентных линий (FL) от Sb при 26.3 и 29.8 кэВ и несколько эскейп-линий (EL), генерируемых в Ge детекторе. Для того чтобы избежать

наложения флуоресцентных линий с дифракционными гало от аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$, был выбран угол дифракции $2\theta = 9.7174^\circ$.

Профиль флуоресцентных линий не меняется с давлением, что позволило получить его из ЭДРД спектров кристаллической фазы γ - $Zn_{41}Sb_{59}$, измеренных в отдельном эксперименте при большем угле $2\theta = 11.566^\circ$, при таком угле дифракции не происходит наложения флуоресцентных линий и линий дифракции. Полученный таким образом профиль был вычтен из всех измеренных спектров для более точного определения формы и положения дифракционных гало аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$. На Рис. 82, кривая *b*, показан такой спектр для нормальных условий, а весь набор спектров с вычтенными флуоресцентными линиями представлен на Рис. 83.

Слабые эскейп-линии, которые также не зависят от давления, были оставлены на спектрах Рис. 83 и могут служить в качестве меток. На спектре, измеренном при 6.3 ГПа, присутствует еще одна эскейп-линия при ≈ 18 кэВ, которая происходит от линии (001) γ фазы. Кроме того, большинство спектров содержит слабые линии при 22.2 и 34.7 кэВ, которые мы не смогли идентифицировать. Их положение не изменятся с давлением, поэтому они не относятся к дифракционной картине образца $Zn_{41}Sb_{59}$.

Как видно из Рис. 83, при комнатной температуре и давлении до 5.4 ГПа спектры $Zn_{41}Sb_{59}$ состоят из двух гало, характерных для аморфных материалов. При давлении 6.0 ГПа образец частично кристаллизуется в смесь $ZnSb + Sb$. В области первого гало появляется пик, состоящий из самых сильных линий (112) и (121) соединения $ZnSb$ и сильнейшей линии (102) Sb . При 6.3 ГПа интенсивность этих пиков остается практически неизменной, в то время как аморфная фаза полностью переходит в γ фазу с простой гексагональной структурой с параметрами решетки $a = 3.028(5) \text{ \AA}$ и $c = 2.760(5) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с данными предшествующих исследований [181].

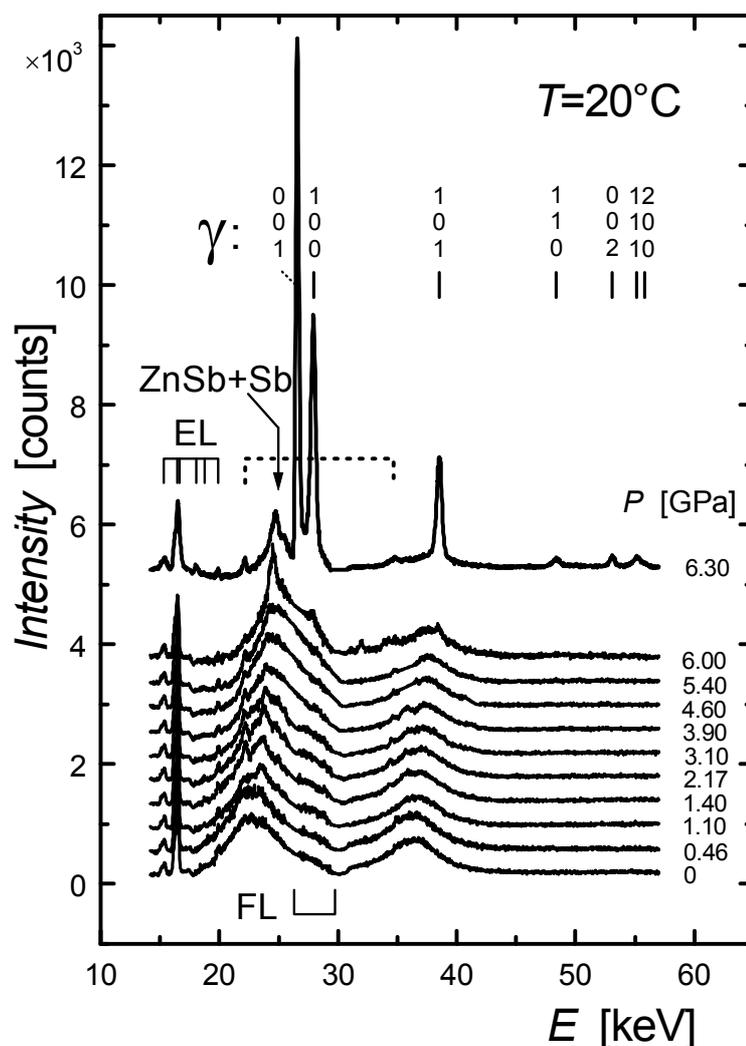


Рис. 83. Спектры ЭДРД исходно аморфного сплава $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$, измеренные при комнатной температуре и различных давлениях в процессе ступенчатого повышения давления в алмазных наковальнях. Дифракционный угол составляет $2\Theta = 9.7174^\circ$. Флуоресцентные линии, присутствовавшие на всех спектрах при 26.3 и 29.8 кэВ были вычтены, их положения (FL) а также положения эскейп-линий (EL) обозначены сплошными вертикальными штрихами. Пунктирными штрихами указаны положения, ≈ 22.2 кэВ и ≈ 34.7 кэВ, двух не идентифицированных линий, наблюдавшихся на большинстве спектров. Буквой γ обозначены индексы Миллера гексагональной фазы γ , образующейся при 6.3 ГПа.

При атмосферном давлении структурный фактор $S(Q)$, где Q есть волновой вектор, был ранее точно измерен для аморфного $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ при помощи дифракции нейтронов [129]. Образец был приготовлен тем же методом твердофазной аморфизации. На Рис. 84 спектр из [129] представлен вместе со структурным фактором исходно аморфного образца $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$, рассчитанного по данным ЭДРД при атмосферном давлении. Поправки на зависимость от энергии интенсивности падающего пучка при этом не делали. Как видно из

рисунка положение и ширина первых двух гало достаточно близки для обоих спектров $S(Q)$. Такое сравнение позволяет заключить, что и под давлением положение и ширину этих гало можно определить с разумной точностью, используя спектры ЭДРД.

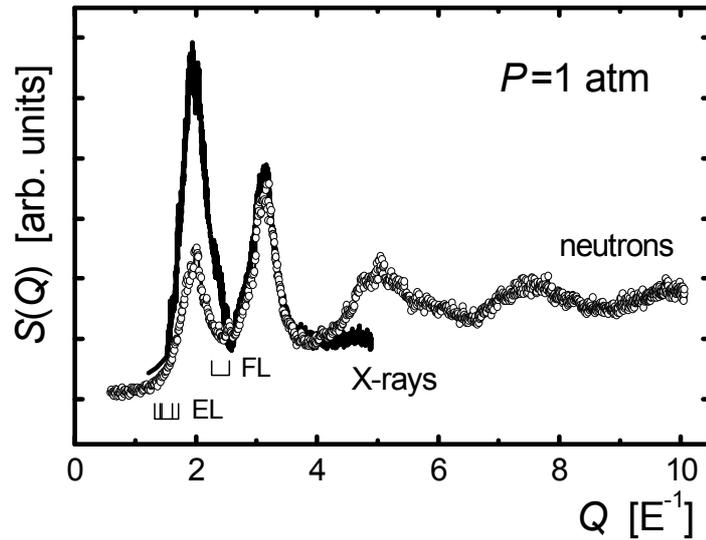


Рис. 84. Структурный фактор $S(Q)$ аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ при атмосферном давлении. Светлыми кружками показан результат нейтронографических измерений при 100 К. Сплошной линией изображен рентгеновский спектр, представленный на Рис. 83 кривой “0 GPa”, из спектра вычтены и флуоресцентные и эскейп-линии.

Как видно (Рис. 83) ширина обоих дифракционных гало не изменятся существенно с давлением до 6 ГПа. По полуширине ΔQ_1 первого гало $S(Q)$ можно оценить, используя формулу Шеррера $\Delta x_i = 2\pi/\Delta Q_i$, корреляционную длину Δx_i ближнего атомного порядка. Полученное для $Zn_{41}Sb_{59}$ значение $\Delta x_i \sim 11\text{--}12 \text{ \AA}$, характерное для аморфных материалов, остается постоянным в интервале давлений 0 – 6 ГПа.

На Рис. 85 представлены зависимости от давления положений обоих дифракционных гало аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ в единицах межатомного расстояния $d = 2\pi/Q$. Обе зависимости приблизительно линейны при $P < 1.5$ ГПа и при $P > 1.5$ ГПа. Резкое изменение наклона обеих зависимостей происходит при примерно одном и том же давлении $P > 1.45$ ГПа, что указывает на некоторое

качественное изменение аморфного состояния образца, происходящее при комнатной температуре вблизи этого давления.

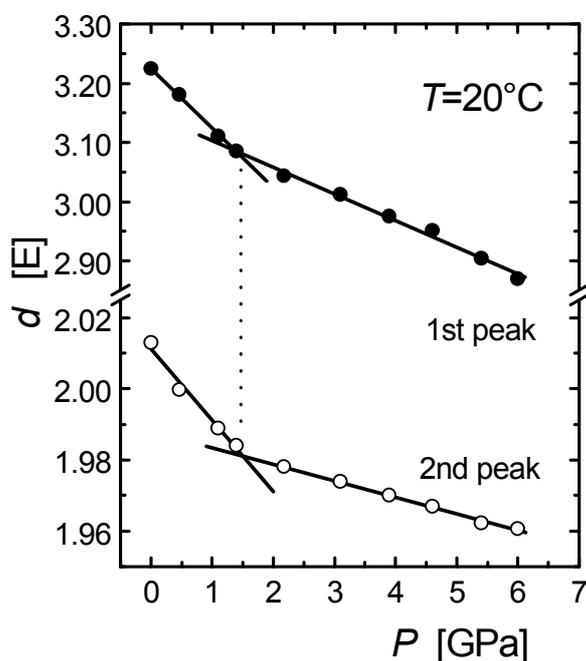


Рис. 85. Влияние давления на положение $d = 2\pi/Q$ центров тяжести первого и второго дифракционных пиков на ЭДРД спектрах аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$, показанных на Рис. 83. Диаметр кружков вокруг экспериментальных точек соответствует ошибке измерения.

Дальнейшие исследования показали, что это есть уже наблюдавшийся ранее переход $am_1 \rightarrow am_2$ [75], который сдвинут к низким давлениям из-за более высокой степени гидростатичности условий настоящего эксперимента. Заметим, что большая величина наклона $|\partial d/\partial P|$ обеих зависимостей $d(P)$ для фазы am_1 согласуется с более высоким значением ее сжимаемости, около 0.026 ГПа^{-1} по сравнению со сжимаемостью фазы am_2 [75].

Отсутствие существенных изменений ширины аморфных гало на дифракционных спектрах $Zn_{41}Sb_{59}$ во всем исследованном интервале давлений указывает на то, что состояние am_2 является однофазным, и, следовательно, фаза am_2 имеет тот же состав, что и фаза am_1 . Если предположить, что состояние am_2 представляет собой смесь аморфных фаз с различным составом, и, соответственно, с различными дифрактограммами, то можно было бы

ожидать, по крайней мере, существенного уширения аморфных гало после перехода $am_1 \rightarrow am_2$, чего не происходит.

5.1.4 T - P ДИАГРАММА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В АМОРФНОМ $Zn_{41}Sb_{59}$

На Рис. 86 представлена T - P диаграмма фазовых переходов в исходно аморфном $Zn_{41}Sb_{59}$. Для ее построения были использованы данные по измерению электрического сопротивления, результаты ЭДРД экспериментов под давлением и рентгеноструктурного исследования закаленных образцов при нормальном давлении и 100 К.

Температуры кристаллизации аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ при различных давлениях (звездочки на Рис. 86) соответствуют серединам ступенек на изобарах электрического сопротивления, измеренного при повышении температуры. Три характерные изобары представлены на Рис. 87. В процессе измерения образец выдерживался в каждой точке до тех пор, пока наклон зависимости $\log \rho$ от времени не падал в 10 раз, конечное значение $\log \rho$ наносилось на график. Это занимало 1÷5 час в интервале кристаллизации, 10–20 мин ниже и выше этого интервала и мене 5 мин при последующем охлаждении закристаллизованного образца.

По данным ДСК и дилатометрии [75], кристаллизация аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ в смесь $ZnSb + Sb$ при нагреве со скоростью 5 °С/мин происходит при атмосферном давлении в интервале температур 180–230 °С. При такой скорости нагрева этот процесс уже полностью завершается к 180 °С.

Повышение давления приводит к существенному уменьшению температуры кристаллизации, она падает до 80 °С при 5 ГПа. При давлении выше 5 ГПа и комнатной температуре происходит кристаллизация аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ в γ -фазу. Сплошной квадрат на Рис. 86 представляет среднюю точку изотермического изменения электрического сопротивления образца, измеренного при ступенчатом повышении давления. Время выдержки в каждой точке зависело от дрейфа величины $\log \rho$, который длился 1–3 час в

непосредственной близости от ступени и 15–20 мин вдали от нее. Форма зависимости $\log_{10}\rho(P)$, как видно из Рис. 86, в данном эксперименте и положение ступени оказались близки к наблюдавшимся ранее [75]. В обоих случаях, однако, ступенька наблюдалась при давлении около 5.4 ГПа, что существенно ниже давления образования γ фазы в ЭДРД эксперименте, 6.3 ГПа, см Рис. 83. Кроме того, в ЭДРД эксперименте при давлении около 6 ГПа аморфная фаза переходит частично в смесь ZnSb+Sb.

Эта смесь никогда не образовывалась в экспериментах по измерению электрического сопротивления [75], потому что при более низком давлении образец кристаллизуется в γ -фазу. Более низкое давление образования γ -фазы при измерении электрического сопротивления обусловлено, вероятно, казигидростатическими условиями этих экспериментов в отличие от почти гидростатических условий ЭДРД эксперимента.

Давления переходов между аморфными фазами (кружки на Рис. 86) определяли по положению наиболее крутой части изотерм электрического сопротивления (Рис. 88), измеренных в гидростатических условиях. По сравнению с измерениями в казигидростатических условиях [75] (треугольники на Рис. 86) точность определения температуры и давления была выше, и, что более важно, произошло существенное уменьшение гистерезиса превращения $am_1 \xrightarrow{\leftarrow} am_2$. Это позволяет точнее определить положение линии равновесия $am_1 \xleftrightarrow{\leftarrow} am_2$, она показана на Рис. 86 коротким пунктиром. Изотермы электрического сопротивления, показанные на Рис. 88 измеряли при повышении и понижении давления с шагом 0.1 ГПа. При 17 и 50°C образец выдерживали в каждой точке до достижения десятикратного уменьшения наклона зависимости $\log \rho$ от времени. Это занимало от 1 часа на краях исследованного интервала давления до 15 часов на наиболее крутых участках зависимостей $\log_{10}\rho(P)$.

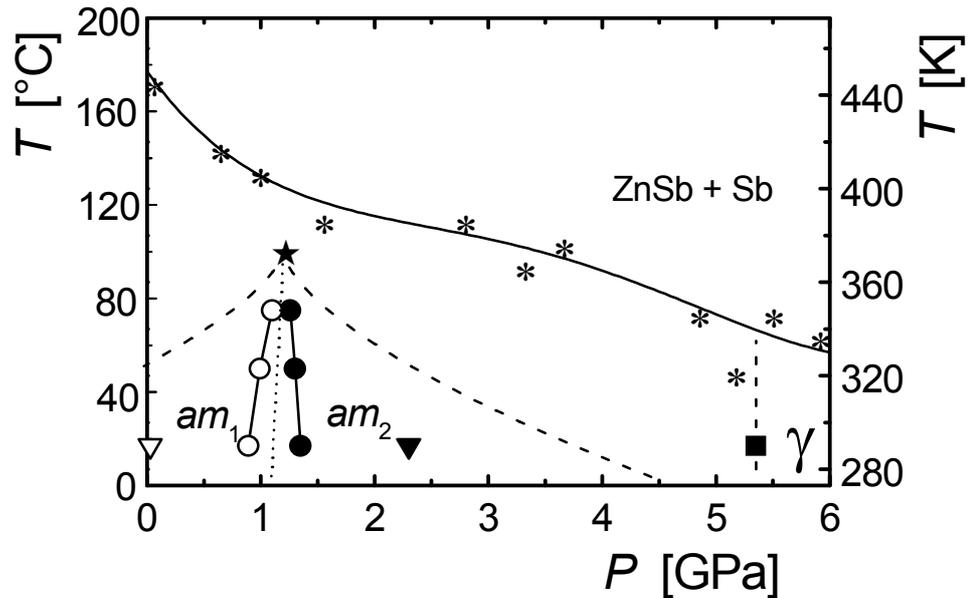


Рис. 86. T - P фазовая диаграмма для исходно аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$. am_1 and am_2 являются полупроводниковыми аморфными фазами низкого и высокого давления, γ есть полуметаллическая фаза высокого давления с простой гексагональной решеткой. Темным квадратом обозначен $am \rightarrow \gamma$ переход при повышении давления. Звездочками положение необратимого превращения am и γ фаз в смесь $ZnSb + Sb$ при повышении температуры. Темными и светлыми кружками обозначены переходы $am_1 \rightarrow am_2$ и $am_2 \rightarrow am_1$ при повышении и понижении давления в гидростатических условиях, а темными и светлыми треугольниками показано, где эти переходы происходят в квазигидростатических условиях [75]. Звездой отмечено приблизительное положение критической точки перехода $am_1 \rightleftharpoons am_2$. Две выходящие из этой точки пунктирные линии представляют собой рассчитанные спинодали этого перехода.

При $75\text{ }^\circ\text{C}$ происходила частичная кристаллизация образца в смесь $ZnSb + Sb$, что существенно влияло на временную зависимость $\log \rho$, поэтому изотерму при $75\text{ }^\circ\text{C}$ измеряли в изохронном режиме, выдерживая образец при каждом давлении в течение 3 часов. На Рис. 88 даны конечные значения $\log \rho$.

С точки зрения структуры единственным различием между аморфными фазами одного состава, какими являются фазы $Zn_{41}Sb_{59}$, может быть различие их ближнего порядка. Таким образом, равновесия между такими аморфными фазами должны быть того же типа, что и между различными фазами однокомпонентных жидкостей.

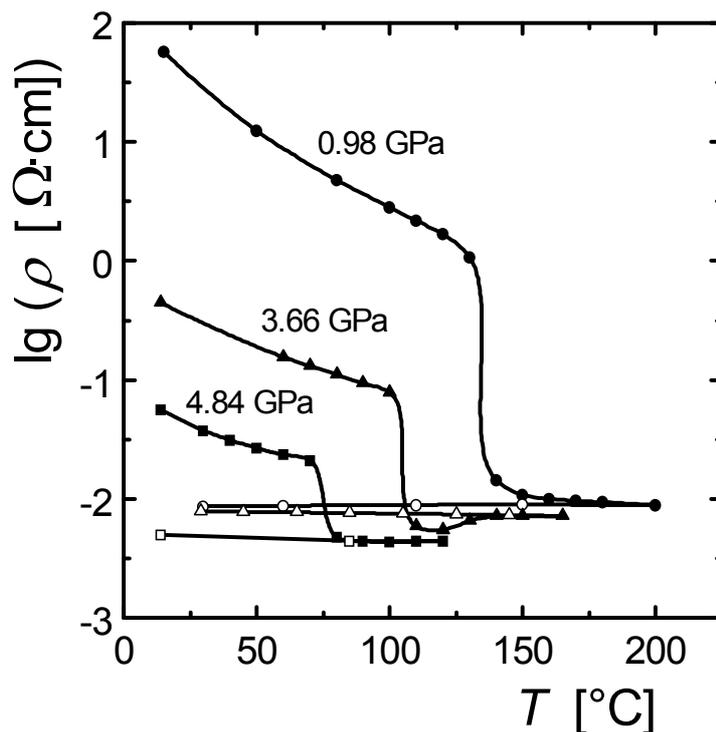


Рис. 87. Изобары электрического сопротивления, ρ , измеренные при ступенчатом нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы) исходно аморфных образцов $Zn_{41}Sb_{59}$.

Это могут быть равновесия «жидкость–жидкость» или «жидкость–пар», в зависимости от плотности фаз, находящихся в равновесии. На T – P диаграммах таких равновесий заканчиваются либо в точках пересечения с другими линиями равновесия, либо критической точке. Поведение электрического сопротивления аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ указывает на то, что линия равновесия $am_1 \rightleftharpoons am_2$ заканчивается в критической точке, и, что критическая температура составляет порядка 100 °C как показано звездой на Рис. 86.

Действительно, переходы $am_1 \rightarrow am_2$ и $am_2 \rightarrow am_1$ протекают очень медленно и при повышении температуры от 17 до 75 °C не наблюдается их ускорения. В то же время, при 75 °C скорость кристаллизации в смесь $ZnSb + Sb$ становится заметной, хотя этот процесс требует диффузии атомов на существенно большие расстояния, чем при изоконцентрационном переходе $am_1 \rightleftharpoons am_2$.

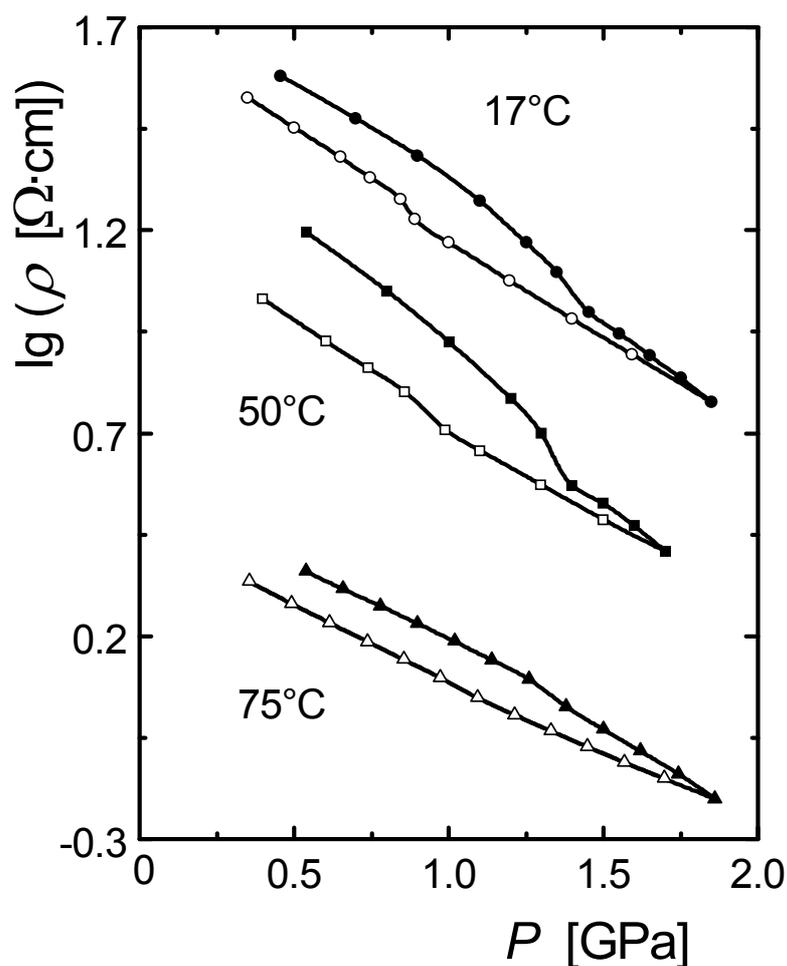


Рис. 88. (а) Изотермы электрического сопротивления, ρ , аморфного образца $Zn_{41}Sb_{59}$, измеренные в гидростатических условиях в процессе ступенчатого повышения (темные символы) и понижения давления (светлые символы).

Значительное понижение подвижности атомов характерно для систем, приближающихся к критическим точкам. Таким образом, критическая температура превращения $am_1 \xrightarrow{\leftarrow} m_2$ не должна быть много выше 75°C .

Для вялой кинетики изоморфных фазовых превращений как в случае аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ можно ожидать, что четко видимый гистерезис превращения $am_1 \xrightarrow{\leftarrow} am_2$ будет наблюдаться до того как объемный эффект превращения не станет нулевым, т.е. при достижении критической точки превращения.

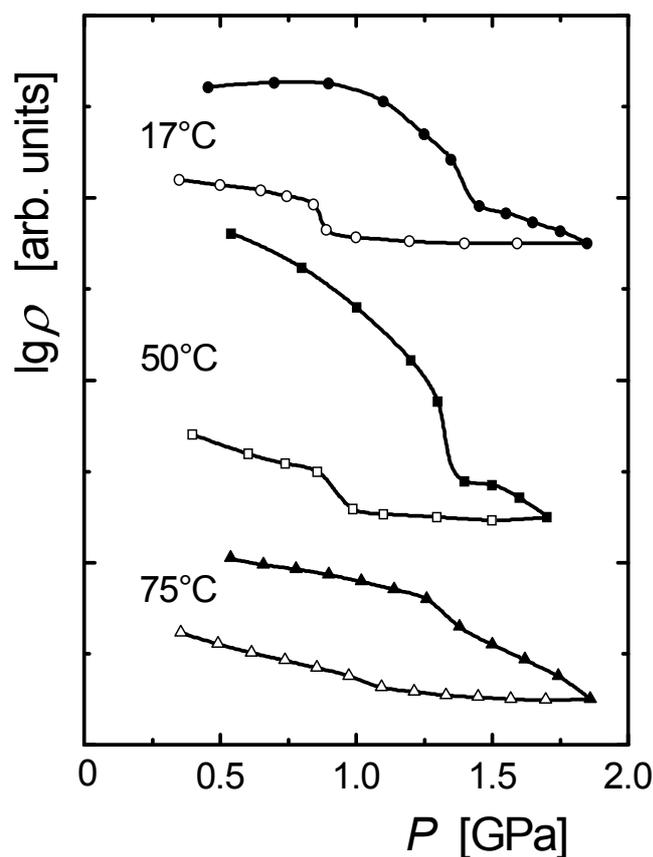


Рис. 88. (b) Те же изотермы, измененные для лучшей визуализации области фазовых переходов: наклон каждой изотермы был уменьшен путем вычитания линейной функции, наклон которой соответствовал наклону начальной части кривой, измеренной при понижении давления.

Как видно из Рис. 86 линейная экстраполяция линий переходов $am_1 \rightarrow am_2$ и $am_2 \rightarrow am_1$ дает нулевой гистерезис при температуре около 100 °С.

5.1.5 МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ЛИНИИ ПЕРЕХОДА $AM_1 \xrightarrow{\rightarrow} AM_2$

Термодинамические свойства фаз при изоморфном превращении могут быть описаны одним достаточно простым модельным потенциалом Гиббса. Такой модельный потенциал позволяет определить для каждой из фаз положение спинодалей, линий полной потери термодинамической устойчивости, что важно для лучшего понимания явлений гистерезиса при изоморфном переходе.

Мы будем использовать двухуровневую модель, предложенную для описания T - P диаграммы церия, испытывающего под давлением изоморфный переход [28], а затем успешно примененную для переходов между аморфными фазами льда [182] и сплавов GaSb, InSb и InAs [183].

В основе этой модели лежит предположение, что обе аморфные фазы состоят из кластеров двух типов, структура которых соответствует структуре ближнего порядка первой и второй фазы при $T = 0$ К. Эти кластеры представляют собой два микроскопических состояния или компонента неупорядоченной системы.

Потенциал Гиббса такой системы может быть записан в приближении регулярных растворов следующим образом:

$$\text{Ур. 22} \quad G = G_1C + G_2(1 - C) + UC(1 - C) + RT [C \ln C + (1 - C) \ln(1 - C)]$$

где G_1 и G_2 есть энергии Гиббса компонентов, т.е. сплава в состоянии чистой первой и второй фазы, U – энергия смешения, а C – доля первого компонента. В отличие от обычного приближения регулярных растворов параметр C не является независимой переменной, он определяется из условия минимума:

$$\partial G / \partial C = 0; \quad \partial^2 G / \partial C^2 > 0.$$

Как функция C потенциал Гиббса (Ур. 22) может иметь один или два минимума в зависимости от области на T - P диаграмме [29, 30]. Два минимума $G(C)$ имеют одинаковую глубину на прямой линии, которая является линией перехода первого рода между первой и второй фазой. Эта линия заканчивается в критической точке при $T_{cr} = U/2R$, при этом C становится равной 1/2. Точки на T - P плоскости, где один из минимумов $G(C)$ вырождается в точку перегиба, образуют линию полной потери термодинамической стабильности (или спинодаль) соответствующей фазы, две такие линии заканчиваются в той же критической точке, что и линия равновесия между двумя фазами.

Потенциал Гиббса (Ур. 22) однозначно определяется четырьмя величинами, принимаемыми за константы: U , ΔS , ΔV , и ΔE_0 , где $U = 2RT_{cr}$ есть

энергия смешения, ΔS и ΔV энтропийный и объемный эффекты перехода, ΔE_0 представляет собой разницу внутренних энергий компонентов при 0 К. Если, как предполагалось ранее, $T_{cr}=373$ К, то $U=6.2$ кДж/моль. Остальные три константы можно определить из эксперимента.

Объемный эффект перехода $am_1 \rightarrow am_2$ при комнатной температуре составляет $\Delta V/V_0 \approx 0.8$ % [75]. Удельный объем фазы am_1 при нормальных условиях был определен методом гидростатического взвешивания, $V_0=16.4(1)$ см³/моль. Получаем, следовательно, $\Delta V = 0.13$ см³/моль. Используя линию равновесия $am_1 \overset{\rightarrow}{\leftarrow} am_2$, проведенную через средние точки интервалов гистерезиса (Рис. 86), получаем по уравнению Клапейрона $dT/dP = \Delta V/\Delta S$, $\Delta S = 20.14$ Дж/(К моль). Разницу внутренних энергий компонентов при 0 К можно оценить следующим образом, $\Delta E_0 = -P_0 \Delta V_0 = 0.14$ кДж/моль. Величина $P_0 = 0.8$ ГПа определяется линейной экстраполяцией линии $am_1 \overset{\rightarrow}{\leftarrow} am_2$ к 0 К. Значение объемного эффекта перехода $am_1 \rightarrow am_2$ при 0 К $\Delta V_0 = 0.17$ см³/моль было рассчитано с использованием величины объемного эффекта при комнатной температуре $\Delta V = 0.13$ см³/моль и температурной зависимости отношения $\Delta V(T)/\Delta V(0)$, величина которого в данной модели является однозначной функцией отношения T/T_{cr} . Положение спинодалей, рассчитанное для этих значений модельных параметров, показано на Рис. 86 пунктирными линиями. Состояние am_1 не является более фазой выше спинодали с правой стороны от критической точки, а состояние am_2 не существует выше левой спинодали. Спинодали дают, таким образом, температурную зависимость максимально возможного гистерезиса превращения.

Как видно из Рис. 86 наблюдаемый экспериментально гистерезис гораздо меньше, чем расстояние между спинодалями. В тоже время большой промежуток между спинодалями показывает, что термодинамическая стабильность фаз am_1 и am_2 в этом широком интервале давлений меняется

слабо. Поэтому на величину гистерезиса превращения $am_1 \xrightarrow{\leftarrow} am_2$, могут эффективно влиять другие факторы. В гидростатических условиях гистерезис превращения (см. Рис. 86) при комнатной температуре уменьшается в четыре раза по сравнению с гистерезисом, наблюдаемым при наличии сдвиговых напряжений в экспериментах с квазигидростатическими давлениями [75].

Полученный модельный потенциал Гиббса позволяет провести расчет всех термодинамических свойств системы, в частности, аномалий температурных зависимостей объема и удельной теплоемкости, вызванных превращением $am_1 \xrightarrow{\leftarrow} am_2$. Однако для аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ эти аномалии наблюдать не удастся, потому что при нагреве выше $50\text{ }^\circ\text{C}$ фаза am_1 превращается в другую аморфную модификацию, отличную от am_2 . Этот переход сопровождается увеличением объема на несколько процентов и значительным тепловыделением [75]. При атмосферном давлении это превращение необратимо, но при высоком давлении и комнатной температуре фаза am_1 вновь образуется при давлении существенно меньшем, чем давление перехода $am_1 \rightarrow am_2$ [75].

Что касается возможности существования трех различных аморфных модификаций сплава $Zn_{41}Sb_{59}$, то можно заметить следующее: В системе Zn–Sb существуют три полупроводниковых соединения, $ZnSb$, Zn_4Sb_3 и Zn_3Sb_2 , причем последнее соединение образует еще две различные полиморфные модификации [72]. Таким образом, в данной системе несколько различных кристаллических структур имеют близкие значения свободной энергии Гиббса. С другой стороны, для стекол известно эмпирическое правило, гласящее, что локальная атомная структура стекла близка к таковой для одной из кристаллических форм этого материала [131]. Аморфная фаза am_1 имеет тот же тип ближнего атомного порядка, что и кристаллическое соединение $ZnSb$ [129]. Можно ожидать, что и две другие аморфные фазы являются аналогами определенных кристаллических фаз в системе Zn–Sb, и, что свободные энергии Гиббса этих аморфных фаз и фазы am_1 близки по величине. Если это действительно так, то относительная стабильность аморфных фаз $Zn_{41}Sb_{59}$ в

значительной степени определяется температурой и давлением, и фазовые переходы между различными аморфными фазами могут происходить в сильно ограниченной T - P области их термической стабильности.

5.1.6 Полная T - P диаграмма сплава $Zn_{41}Sb_{59}$

Область на T - P диаграмме, в которой мы исследовали превращения аморфного сплава $Zn_{41}Sb_{59}$, была расширена до 10 ГПа и 350°C. В этой области находятся линии $\gamma \rightarrow \delta$ перехода и линии переходов между фазой высокого давления δ и смесью соединения $ZnSb$ и сурьмы, стабильной при низком давлении. Линии переходов были построены по данным электрических измерений. Кристаллические структуры γ и δ фаз были исследованы рентгенографически под давлением с использованием ячейки с алмазными наковальнями и синхротронного излучения. Структура закаленной δ -фазы была исследована затем методом дифракции нейтронов при атмосферном давлении и 100 К. Для этого были приготовлены сплавы Sb и Zn с естественным изотопным составом и с изотопом ^{67}Zn .

На Рис. 89 показана T - P диаграмма $Zn_{41}Sb_{59}$ в наиболее полном виде, включая превращения с δ -фазой. На Рис. 90 представлены характерные зависимости электрического сопротивления, по которым и были построены линии превращения с δ -фазой.

Для измерения изотерм $\rho(P)$ в области $ZnSb + Sb \xrightarrow{\leftarrow} \delta$ превращения (см. Рис. 90 а) образцы аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ сначала кристаллизовали в смесь $ZnSb + Sb$, нагревая при низком давлении. Согласно правилу фаз переход между двухфазным термодинамически равновесным состоянием $ZnSb + Sb$ и однофазным состоянием δ должен быть сложным многостадийным процессом.

Однако, судя по наличию на изотермах $\rho(P)$ только одной ступеньки, можно заключить, что интервалы давлений промежуточных переходов накладываются друг на друга. Поэтому на Рис. 89 были нанесены лишь средние точки ступенек на зависимостях $\rho(P)$.

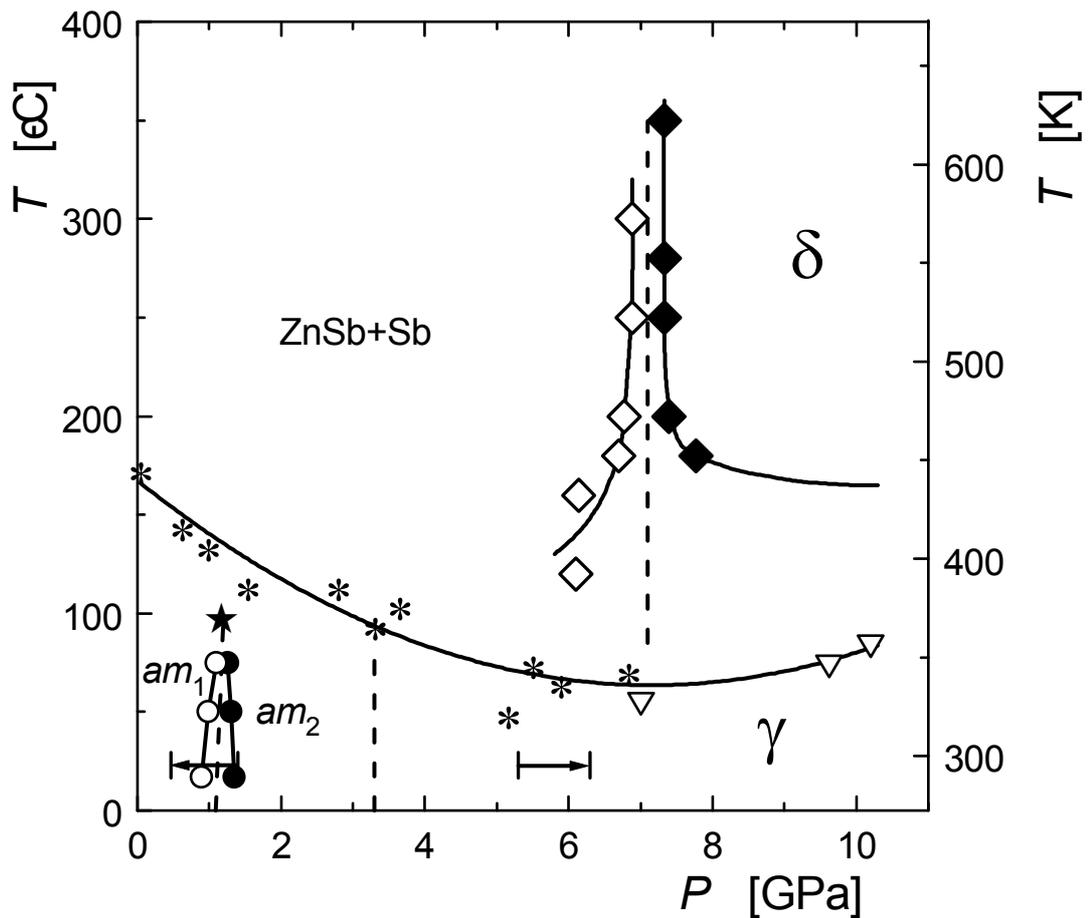


Рис. 89. T - P диаграмма фазовых превращений в исходно аморфном $Zn_{41}Sb_{59}$, am_1 и am_2 – аморфные полупроводниковые фазы низкого и высокого давления, γ и δ – полуметаллическая и металлическая фазы высокого давления. Темными и светлыми кружками и ромбами обозначены обратимые переходы между соответствующими состояниями при повышении и понижении давления, соответственно. Правая и левая стрелки показывают интервалы давлений переходов $am \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow am$ при атмосферном давлении согласно рентгеновским данным, приведенным на Рис. 91. Звездочками отмечены положения необратимых переходов am и γ фаз в смесь фаз $ZnSb + Sb$ при повышении температуры; треугольниками обозначены необратимые переходы $\gamma \rightarrow \delta$. Звезда обозначает положение критической точки линии равновесия $am_1 \leftrightarrow am_2$. Вертикальная пунктирная линия при 3.3 ГПа показывает положение линии метастабильного равновесия $am_2 \leftrightarrow \gamma$.

В качестве температур кристаллизации аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ были приняты средние точки ступенек на изобарах $\rho(T)$ (Рис. 90 b), измеренных при повышении температуры. По данным рентгеновского анализа закаленных образцов при атмосферном давлении (Дифрактометр ДРОН-2.0, излучение CuK_α) кристаллизация происходит либо в δ -фазу, либо в смесь $ZnSb + Sb$ при низких давлениях.

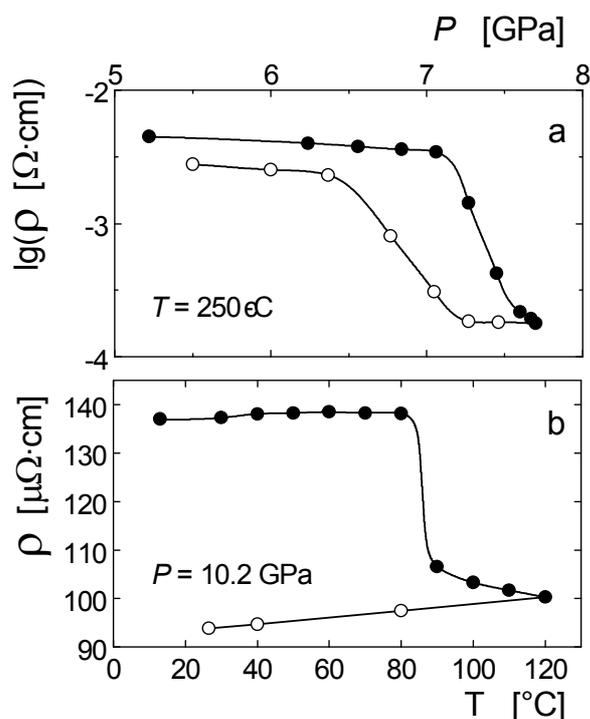


Рис. 90. Изотермы (а) и изобары (б) электрического сопротивления, ρ , сплава $Zn_{41}Sb_{59}$ измеренные при ступенчатом повышении (темные символы) и понижении (светлые символы) давления и температуры, соответственно.

Эти результаты согласуются с положением линии равновесия $ZnSb + Sb \rightleftharpoons \delta$ при $P = 7.1$ ГПа, показанной на Рис. 89 вертикальной пунктирной линией.

На Рис. 91 представлены рентгенограммы сплава $Zn_{41}Sb_{59}$, снятые при комнатной температуре в аппарате с алмазными наковальнями и демонстрирующие обратимое превращение между кристаллической γ -фазой и аморфной фазой с двумя характерными широкими гало. Частичная кристаллизация фазы am_2 в равновесную смесь $ZnSb + Sb$ происходит при давлении от 5 до 6 ГПа из-за слишком медленного повышения давления в интервале, где аморфная фаза наименее стабильна. В других наших экспериментах такой кристаллизации никогда не наблюдалось.

Надписью ' $ZnSb + Sb$ ' на Рис. 91 обозначен пик, состоящий из наиболее сильных дифракционных линий $ZnSb$ и Sb . Дифракционная картина γ -фазы может быть проиндексирована в простой гексагональной ячейке, пространственная группа $P6$ (No. 168). Параметры ячейки (Рис. 92) изменяются с давлением приблизительно линейно.

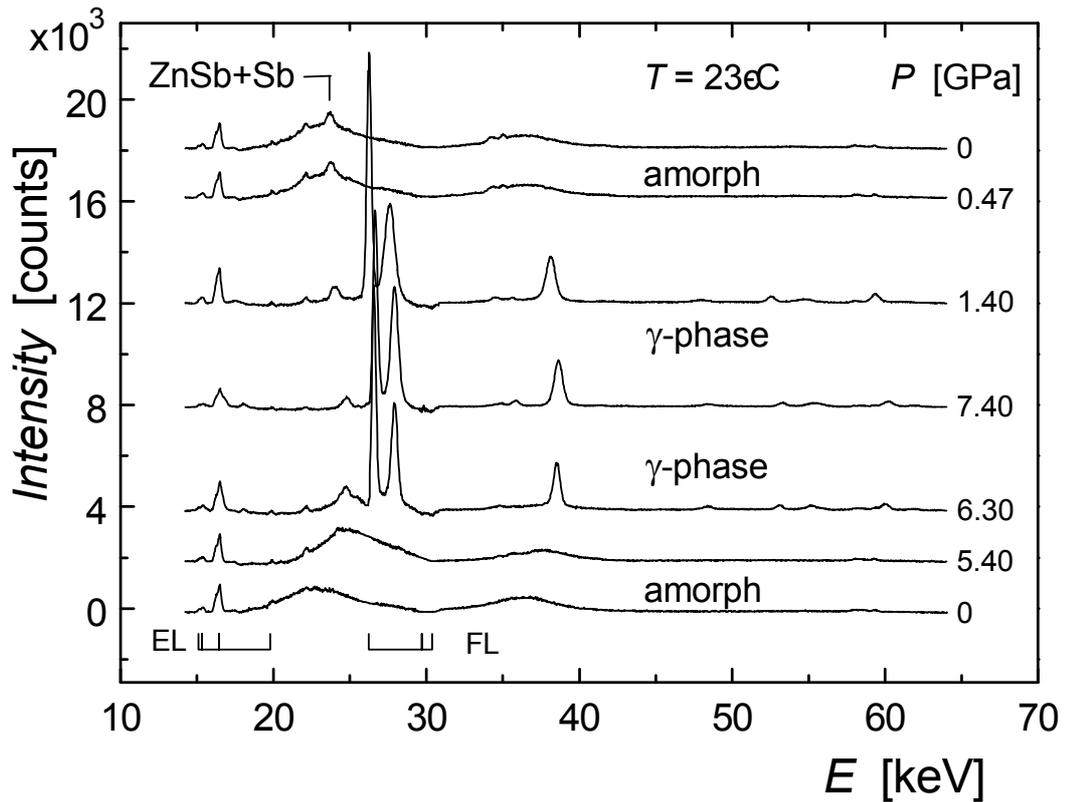


Рис. 91. Спектры ЭДРД исходно аморфного сплава $Zn_{41}Sb_{59}$, снятые при комнатной температуре в процессе ступенчатого повышения (а затем, понижения) давления (показаны последовательно снизу вверх). Дифракционный угол равен $2\theta = 9.7174^\circ$. Флуоресцентные линии сурьмы вычтены из спектров, их положения (FL) и положения эскейп-линий (EL) показаны сплошными вертикальными чертами.

При 8 ГПа они равны $a_{hex} = 3.018 \text{ \AA}$ и $c_{hex} = 2.742 \text{ \AA}$, а атомный объем составляет $V_a = 22.76 \text{ \AA}^3/\text{атом}$, а сжимаемость $\kappa_\gamma = -(1/V_a)(\partial V_a/\partial P) = 0.0069 \text{ ГПа}^{-1}$. Для сравнения: атомный объем фазы am_1 при нормальных условиях равен $27.2 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ [184], $\kappa_{am_1} = 0.026 \text{ ГПа}^{-1}$, $\kappa_{am_2} = 0.016 \text{ ГПа}^{-1}$, а объемный эффект перехода $am_1 \rightarrow am_2$ при комнатной температуре составляет 0.8 % [75]. Используя эти данные, можно рассчитать объемный эффект превращения $am_2 \xrightarrow{\gamma}$. Он равен приблизительно 12 % при комнатной температуре и давлении 3.3 ГПа, т.е. середине интервала гистерезиса превращения $am_2 \xrightarrow{\gamma}$ при комнатной температуре [185]. Это достаточно большой объемный эффект, и поэтому, исходя из уравнения Клапейрона, мы заключаем, что линия метастабильного равновесия $am_2 \xrightarrow{\gamma}$

должна иметь большой наклон, это показано на Рис. 89 вертикальной пунктирной линией при 3.3 ГПа.

Относительные интенсивности и ширина дифракционных линий γ -фазы хорошо воспроизводятся в пяти экспериментах с различными образцами аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$. Поэтому можно заключить, что в этих образцах отсутствует текстура, и они имеют малый размер зерна. Тем не менее, как видно из Рис. 93, экспериментальные интенсивности линий существенно отличаются от величин рассчитанных для простой гексагональной ячейки. В частности, интегральные интенсивности линий (001), (002) и (102) существенно больше расчетных. Например, отношение экспериментальных интенсивностей пиков (001) и (100) составляет примерно 2:1 вместо расчетного значения 1:3. Кроме того, ширина линии (001) примерно в 1.5 раза меньше ширины линии (100). Перечисленные особенности рентгенограмм γ -фазы могут быть отнесены за счет хаотических смещений атомов Zn и Sb в плоскостях (001), при этом расположение этих плоскостей вдоль оси z остается периодическим. Получающиеся при этом «дископодобные» облака смещений схематично показаны на Рис. 94.

Их можно смоделировать в рамках пространственной группы $P6$, смещая часть атомов из позиции $1a(0,0,0)$ простой гексагональной структуры в позицию $6d(x,x,0)$. Для $x = 1/3$ удается добиться удовлетворительного соответствия при любом давлении со экспериментальными ЭДРД спектрами γ -фазы, смещая около 35 % атомов.

В одном ЭДРД эксперименте образец $Zn_{41}Sb_{59}$ был нагрет до 100°C при $P = 8$ ГПа на 2 часа, для формирования δ -состояния, затем охлажден и исследован при комнатной температуре. Как видно из сравнения кривых (а) и (b) на Рис. 95 положения и относительные интенсивности первых трех сильных рефлексов δ -фазы мало отличаются от соответствующих рефлексов γ -фазы, следовательно, это должны быть родственные структуры.

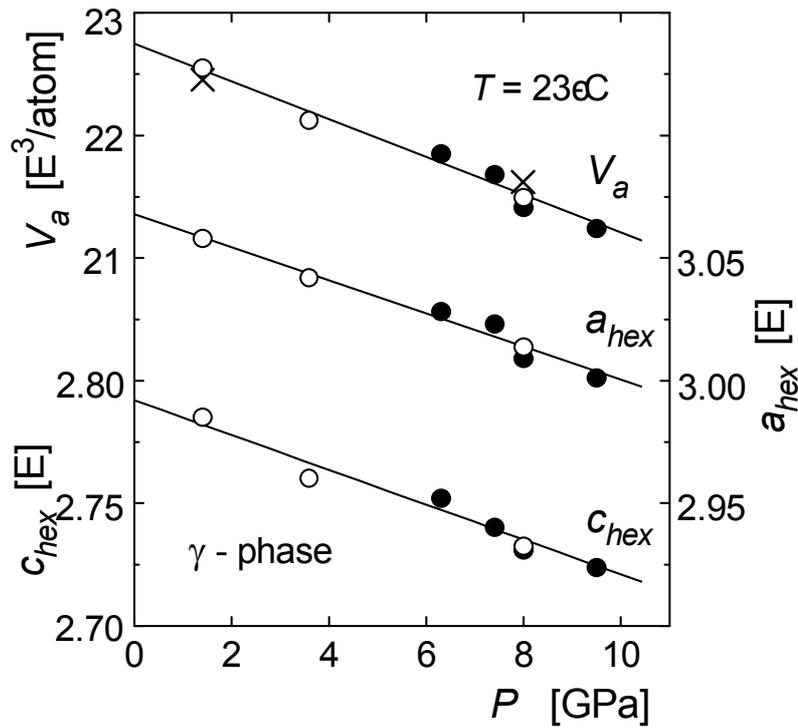


Рис. 92. Параметры ячейки, a_{hex} и c_{hex} , простой гексагональной решетки и атомного объема $V_a = (\sqrt{3}/2) a_{hex}^2 c_{hex}$ γ -фазы при повышении (темные кружки) и понижении давления (светлые кружки) и комнатной температуре. Крестами показан атомный объем $V_a = a_{orth} b_{orth} c_{orth} / 2$ δ -фазы с орторомбической псевдоячейкой.

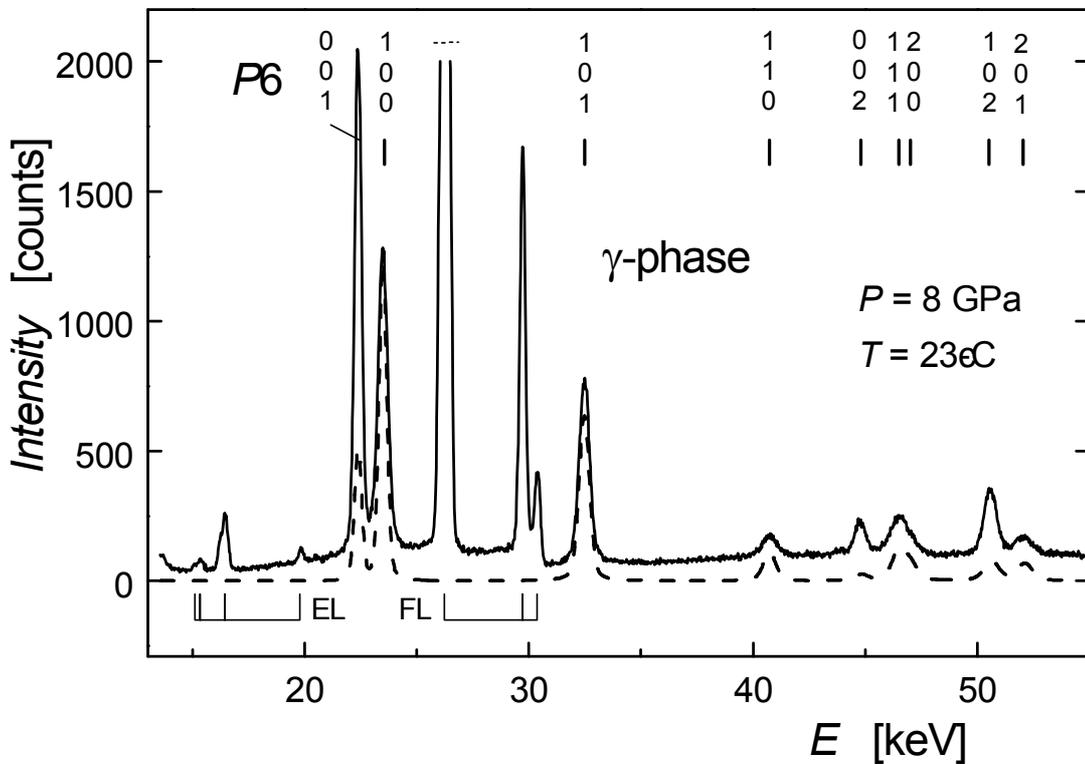


Рис. 93. Спектр ЭПРД γ - $Zn_{41}Sb_{59}$ при $P = 8$ ГПа и $2\theta = 11.5666^\circ$ (сплошная линия) и расчетный профиль для фазы с простой гексагональной решеткой (пунктир).

В то же время, ширина первых трех интенсивных пиков на кривой (b) примерно в 1.5 раза меньше, чем на кривой (a), а положения четвертых интенсивных пиков на этих кривых, соединенных пунктирной линией на Рис. 95, существенно отличаются, и на кривой (b) присутствуют новые слабые линии. Это говорит о том, что δ -фаза более упорядочена, а ее кристаллическая структура имеет более низкую симметрию.

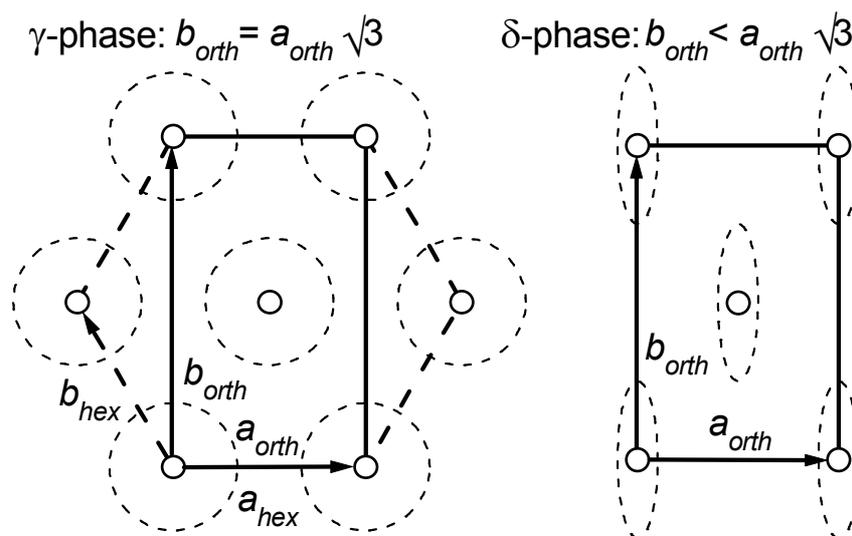


Рис. 94. Схемы плоскостей (001) в элементарных ячейках γ - и δ -фаз, образующихся при высоком давлении. Пунктирными кругами и эллипсами показана симметрия распределения статических смещений атомов в этих плоскостях. a_{hex} и b_{hex} являются параметрами простой гексагональной ячейки, a_{orth} и b_{orth} это – параметры орторомбической ячейки.

Структура δ -фазы все-таки слишком сложна, чтобы ее можно было определить по порошковым дифрактограммам. Как видно из Рис. 95 основные пики ЭДРД спектра δ -фазы можно проиндексировать в достаточно небольшой базоцентрированной орторомбической ячейке, пространственная группа $Cmmm$ (No. 65). Параметры ячейки при комнатной температуре составляют $a_{orth}/b_{orth}/c_{orth} = 3.156/4.971/2.757 \text{ \AA}$ при $P = 8 \text{ ГПа}$ и $3.206/5.017/2.791 \text{ \AA}$ при $P = 1.4 \text{ ГПа}$. Соответствующие значения атомного объема обозначены на Рис. 92 крестами. В пределах экспериментальной погрешности они совпадают с объемами γ -фазы при том же значении давления.

Простую гексагональную структуру γ -фазы можно формально представить, используя базоцентрированную орторомбическую ячейку с осями x и y , выбранными так как показано на Рис. 94, и отношением $b_{orth}/a_{orth} = \sqrt{3}$. Для γ -фазы при 8 ГПа это дает $a_{orth}/b_{orth}/c_{orth} = 3.018/5.227/2.742 \text{ \AA}$. Сравнение с данными для δ -фазы при этом давлении показывает, что переход $\gamma \rightarrow \delta$ сопровождается ростом a_{orth} и понижением b_{orth} , в то время как c_{orth} изменяется весьма незначительно. Отношение b_{orth}/a_{orth} падает до $\sqrt{2.481}$, что эффективно повышает «вырождение» дифракционных линий спектра γ -фазы, вызванное индексированием в орторомбической элементарной ячейке, сравни кривые (а) и (b) на Рис. 95.

Анализ интенсивностей линий показывает, что δ -фаза частично унаследовала дефектную структуру γ -фазы. В спектре ЭДРД δ -фазы линии с большим индексом k , такие как (020), (021), (130) и (131), имеют гораздо меньшую интенсивность по сравнению с интенсивностью этих линий в расчетной, свободной от дефектов орторомбической структуре. Это может быть вызвано хаотическими статическими смещениями атомов Zn и Sb преимущественно вдоль оси y . Как схематично показано на Рис. 94, дискообразные облака смещений атомов в γ -фазе превращаются в анизотропные эллипсообразные облака δ -фазы.

В рамках пространственной группы $Cmmm$, такое превращение можно смоделировать путем смещения некоторого количества атомов и позиции $2a$ (0,0,0) в позицию $8p$ ($x,y,0$). При $x = 0.1$ и $y = 1/4$ необходимо сместить около 35 % атомов в позиции $8p$ для качественного описания интенсивностей основных пиков δ -фазы.

Под высоким давлением γ -фаза является метастабильным состоянием сплава $Zn_{41}Sb_{59}$. Поэтому при $P = 1$ атм. Эта фаза весьма неустойчива и аморфизуется при температурах ниже 100 К. Заметная аморфизация δ -фазы происходит при атмосферном давлении лишь после нагрева выше 170 К [75].

Методом нейтронной дифракции (НД) при атмосферном давлении и 100 К были исследованы два образца закаленной δ -фазы. Результаты представлены на Рис. 95 и Рис. 96.

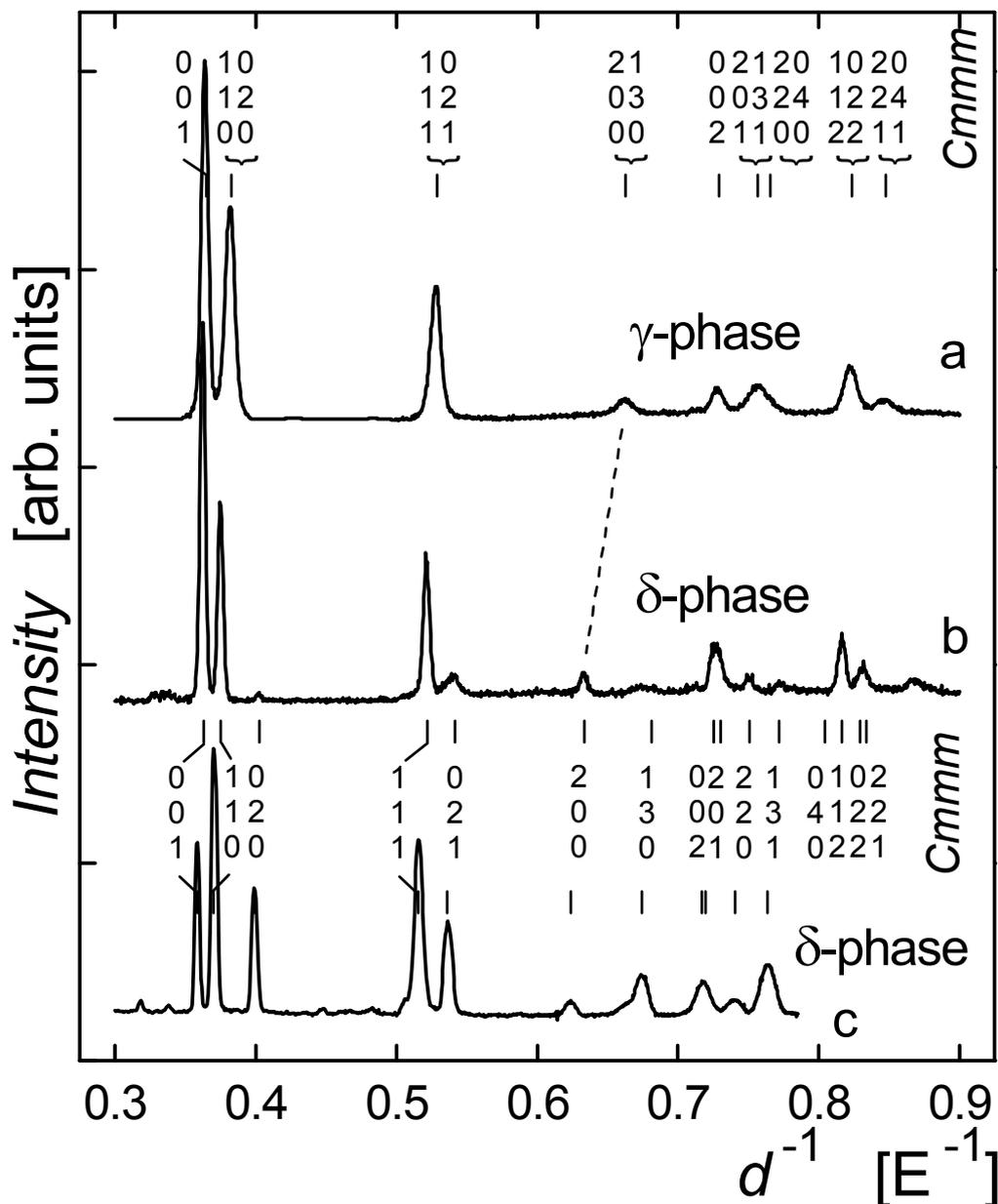


Рис. 95. Спектры ЭДРД для γ -фазы (а) и δ -фазы (б), измеренные при давлении 8 ГПа и комнатной температуре, угол дифракции равен $2\theta = 11.5666^\circ$, и спектр дифракции нейтронов для закаленной δ -фазы, измеренный при атмосферном давлении и 100 К (с). По оси x отложена величина обратного межплоскостного расстояния d^{-1} . Спектр простой гексагональной структуры γ -фазы, кривая (а), проиндексирован на базе орторомбической элементарной ячейки для упрощения сравнения со спектром δ -фазы.

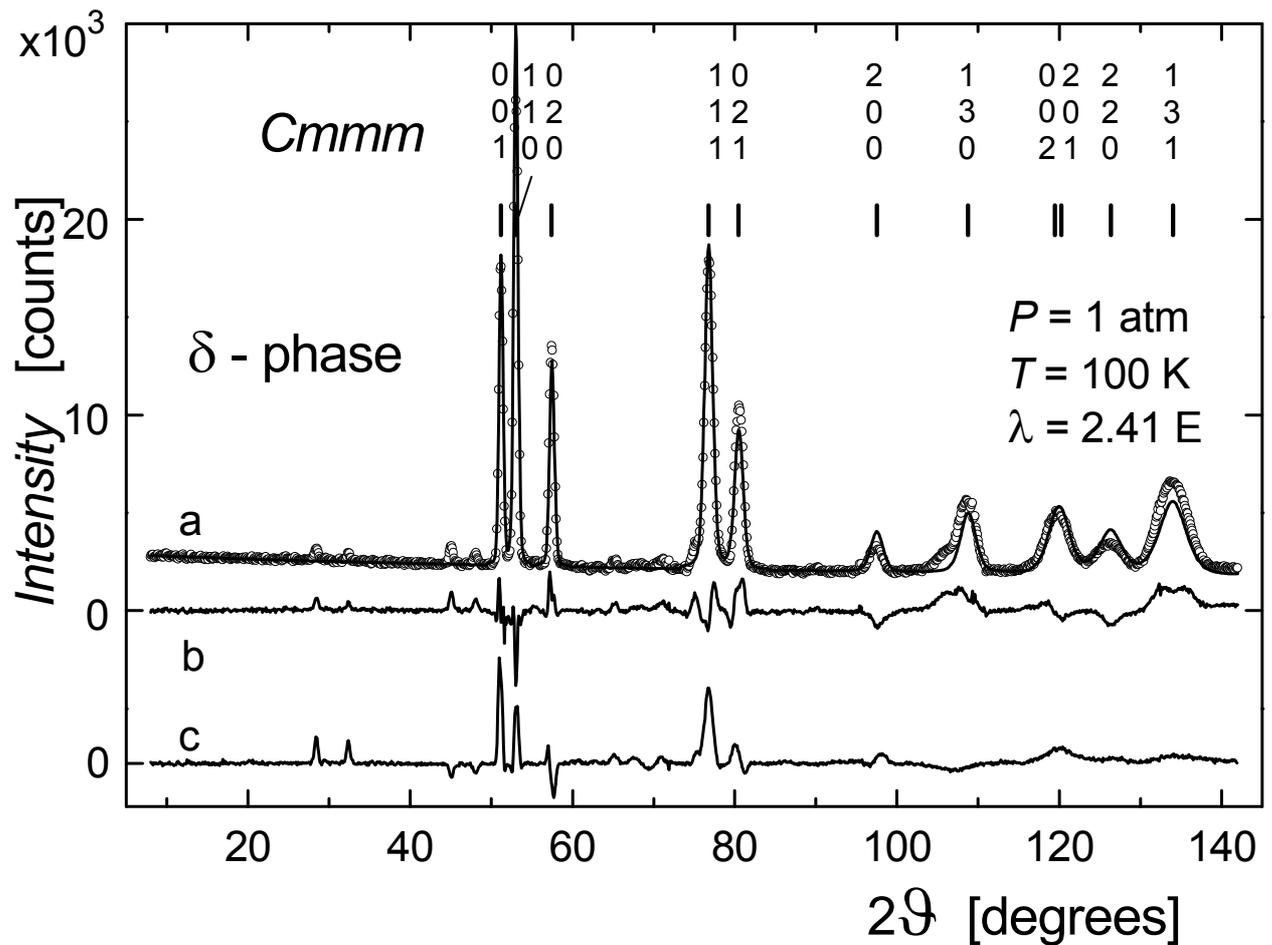


Рис. 96. Спектр дифракции нейтронов закаленного образца $\delta\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$, снятый при атмосферном давлении и 100 К (точки). Профиль подгонки основных пиков этого спектра показан сплошной линией (а), кривая (b) демонстрирует разницу между экспериментальным и расчетным спектром. (c) Различия между экспериментальными спектрами δ -фазы с естественным изотопным составом по Zn и с изотопом ^{67}Zn . Для обоих образцов $a_{\text{orth}}/b_{\text{orth}}/c_{\text{orth}} = 3.205/5.016/2.790 \text{ \AA}$.

Дифракционная НД картина δ -фазы состоит из того же набора дифракционных линий, что и картина ЭДРД, сравни кривые (b) и (c) на Рис. 95, но интенсивности основных линий меняются существенным образом, причем интенсивность дополнительных линий существенно выше. Как видно из Рис. 96, интенсивности основных линий закаленной δ -фазы могут быть удовлетворительно описаны с помощью свободной от дефектов орторомбической ячейки. Это подтверждает предположение, что на интенсивность линий ЭДРД спектра δ -фазы существенное влияние оказывают дефекты кристаллической решетки. Так закаленные образцы были

приготовлены при более высокой температуре (325°C вместо 100°C) и выдерживались при этой температуре гораздо дольше (24 часа, а не 2 часа), что должно было приводить к лучшему отжигу дефектов.

Фазы высокого давления $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ являются фазами Юм-Розери и, как правило, не бывают химически упорядочены. Тем не менее исследование закаленных образцов δ -фазы с естественным изотопным составом по Zn и изотопом ^{67}Zn показало существенное различие их картин НД.

Длины рассеяния нейтронов атомами сурьмы и цинка отличаются мало, $b_{\text{Sb}} = 5.57$ фм, $b_{\text{Zn}} = 5.69$ фм, $b_{\text{Zn-67}} = 7.59$ фм [186]. Различие длин рассеяния Zn и ^{67}Zn слишком мало, для того чтобы им можно было объяснить сильную изотопическую зависимость интенсивности основных линий (001), (110) и (111). Скорее всего, этот эффект вызван каким-либо упорядоченным расположением атомов Sb и Zn в кристаллографически эквивалентных позициях. Процесс химического упорядочения $\delta\text{-Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ должен сопровождаться, следовательно, значительными смещениями атомов из положений в базоцентрированной элементарной ячейке, ячейка упорядоченной структуры должна быть большой и иметь более низкую симметрию. Заметим, что фазы низкого давления в системе Zn–Sb также имеют сложные структуры [72].

Выводы

Было показано, что T - P область термической стабильности аморфного $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ ограничена сверху линией кристаллизации в смесь ZnSb + Sb. Эта линия спускается от 180°C при атмосферном давлении до 80°C при 5 ГПа.

При давлении, превышающем 5-6 ГПа, аморфный сплав $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ кристаллизуется в γ фазу с простой гексагональной структурой. В области, ограниченной линиями кристаллизации, при давлении около 1 ГПа был обнаружен фазовый переход первого рода между различными аморфными фазами am_1 и am_2 одного и того же состава, $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$. Положение линии

метастабильного равновесия $am_1 \rightleftharpoons am_2$ было экспериментально определено при температурах от 17 до 75°C. Были получены доказательства того, что линия оканчивается в критической точке при температуре около 100°C.

В рамках двухуровневой модели был построен потенциал Гиббса для аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ и рассчитаны линии потери термодинамической стабильности (спинодали) для обеих аморфных фаз. Данная T - P диаграмма является первым примером диаграммы с линией равновесия между двумя различными полупроводниковыми аморфными фазами.

5.2 Квазибинарная система GaSb–Ge

Одним из наиболее интересных и подробно изученных эффектов влияния высокого давления на аморфные материалы является скачкообразный переход аморфных полупроводников в металлическое состояние. Это превращение наблюдали при комнатной температуре для различных веществ, причем он мог быть как необратимым (для аморфных Ge [187], Se [188], InSb [189], и др.), так и обратимым (для аморфных Si [187], $Se_{80}Te_{20}$ [188], $(GaSb)_{36.5}Ge_{27}$ [190], и др.). Дальнейшие рентгенографические исследования показали, что металлические состояния, полученные под давлением, оказались для всех исследованных образцов кристаллическими фазами.

Фазовые превращения в исходно аморфном сплаве $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ были исследованы в интервале температур от 17 до 330°C при давлении до 7.7 ГПа [191]. Исследованная область T - P фазовой диаграммы включает в себя области обратимой и необратимой кристаллизации и фазовых переходов между термодинамически равновесными кристаллическими фазами низкого и высокого давления. Это позволило понять взаимосвязь метастабильных и стабильных равновесий в этой системе.

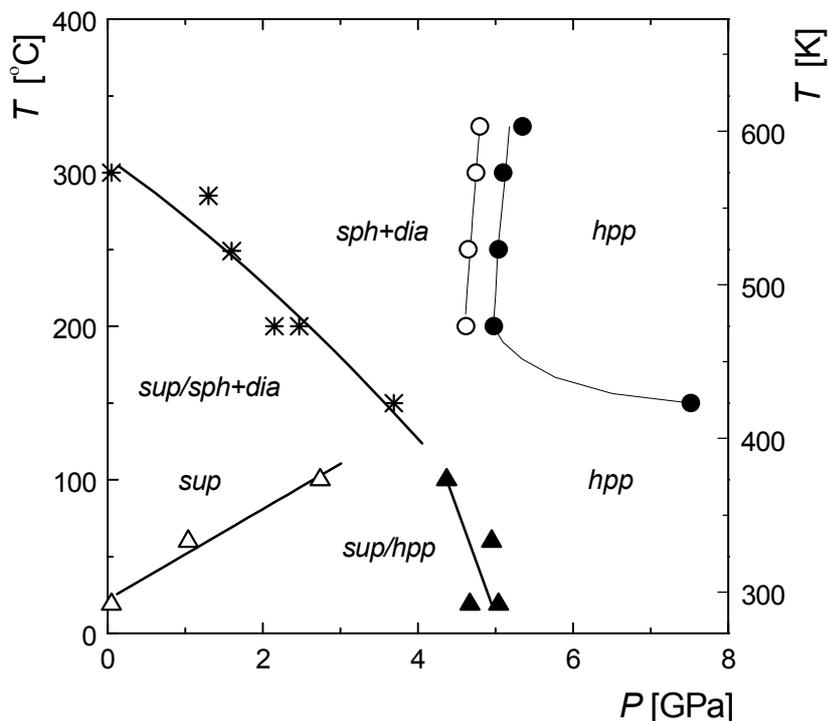


Рис. 97. T - P диаграмма фазовых переходов исходно аморфного сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Обозначения: *sup* – полупроводниковая неупорядоченная фаза; *hpp* – фаза высокого давления типа « β -Sn»; *dia* – смесь сфалеритоподобной и алмазоподобной фаз низкого давления. Сплошными и не заштрихованными треугольниками обозначены переходы $sup \rightarrow hpp$ и $hpp \rightarrow sup$ соответственно. Переходы $sph+dia \rightarrow hpp$ и $hpp \rightarrow sph+dia$ при повышении и понижении давления обозначены сплошными и не заштрихованными кружками.

Исходный аморфный сплав $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ был получен путем нагрева закаленной фазы высокого давления. Более высокая термическая стабильность аморфного сплава GaSb-Ge по сравнению со сплавом Zn-Sb (см. параграф 5.1.6 и работу [192]) позволила существенно расширить температурный интервал доступный для исследования.

Полученная T - P диаграмма фазовых превращений исходно аморфного сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ представлена на Рис. 97. Характерные изобары и изотермы электрического сопротивления, использованные для построения этой фазовой диаграммы, даны на Рис. 98 и Рис. 99. Надписями с наклонными чертами на обозначены области, в которых, в зависимости от предшествующей обработки,

возможен и тот и другой фазовый состав. Фазовые превращения в образцах, которые никогда не нагревали выше 100°C , качественно отличались от превращений, происходящих при более высоких температурах. Фазовую T - P диаграмму, представленную на Рис. 97, можно рассматривать как состоящую из двух отдельных частей, ниже и выше 100°C . При обозначении фазовых областей на Рис. 97 было учтено это различие. Аморфное состояние было названо «полупроводниковое неупорядоченная фаза» (*sup*), так как последнее более удобно при дальнейшем обсуждении результатов.

Как видно из верхней части Рис. 97, температура кристаллизации аморфного $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ в смесь *sph* + *dia* падает с температуры около 300°C при атмосферном давлении (это согласуется с данными [192]) до температуры около 150°C при 3.7 ГПа. Гистерезис превращения $sph + dia \xrightarrow{\quad} hpp$ невелик и лежит в пределах экспериментальной погрешности при $T \geq 200^{\circ}\text{C}$, и кривая этого превращения близка к вертикальной линии при $P = 5$ ГПа. Давление образования *hpp* резко возрастает при понижении температуры до 150°C , а при более низкой температуре в образцах, состоящих из смеси *sph* + *dia*, не было обнаружено никаких превращений до $P \leq 7.7$ ГПа.

При $T \leq 100^{\circ}\text{C}$ α - $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ кристаллизуется в *hpp* при давлении выше 4.5-5 ГПа. Образцы *hpp* содержат, однако, следы фаз низкого давления *sph* и *dia*. Переход между *sup* и *hpp* обратим и давление аморфизации *hpp* возрастает от почти атмосферного при 17°C до 2.7 ГПа при 100°C . Полученные аморфные образцы также содержат следы *sph* и *dia*.

При ДТА измерениях в условиях нормального давления [192] при скорости нагрева в $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ аморфный сплав $\text{Ga}_{\approx 38}\text{Sb}_{\approx 38}\text{Ge}_{\approx 24}$ (образцы сплава также содержали следы *sph* и *dia*) переходит сначала в другое метастабильное состояние, однородный твердый раствор со структурой сфалерита и только потом распадается на смесь почти равновесных сфалеритоподобной (*sph*) и алмазоподобной (*dia*) фазы, обедненной и обогащенной германием. Линии

превращения $sup \rightarrow sph + dia$ и $sup \rightarrow hpp$ образуют, по-видимому, на T - P непрерывную и достаточно гладкую границу области существования sup .

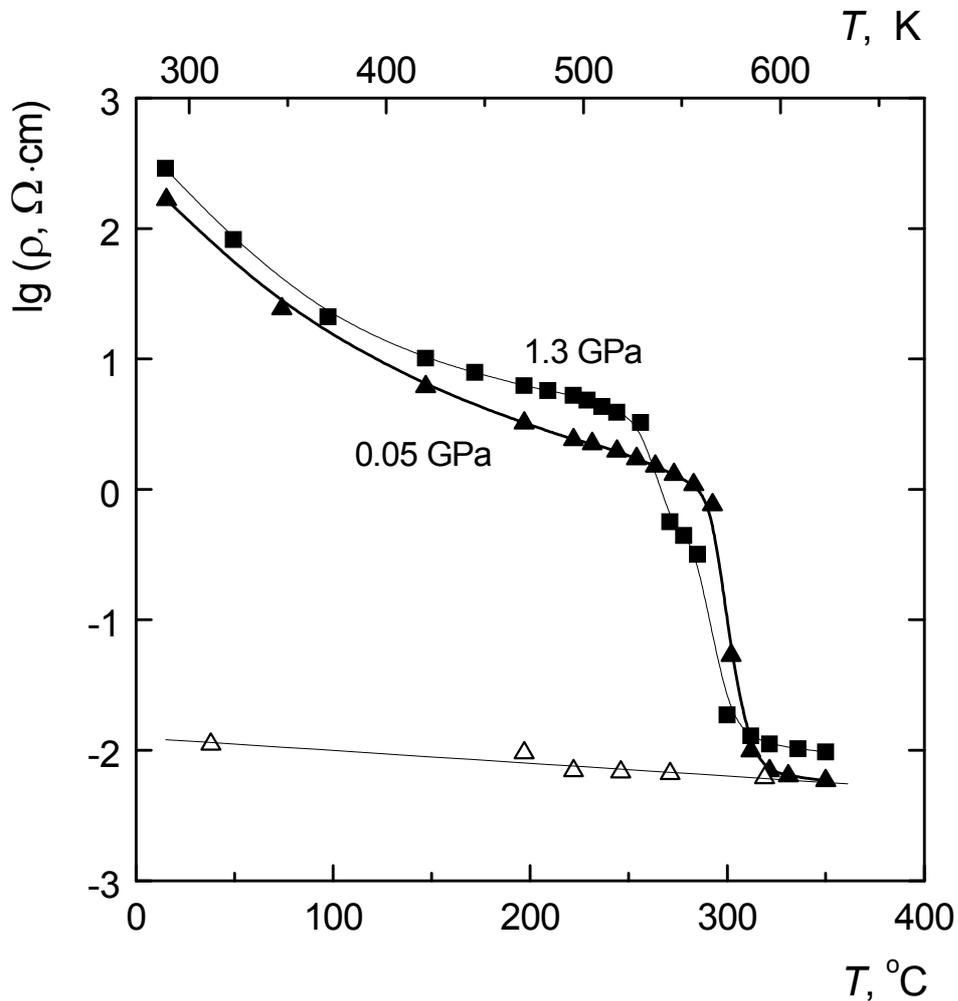


Рис. 98. Изобары электрического сопротивления, ρ , измеренные при ступенчатом нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы) образцов аморфного $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$.

Из сравнения фазовых составов смежных областей при $T > 100^\circ\text{C}$ (Рис. 97) видно, что прямые переходы между ними не согласуются с правилом фаз. Точки на Рис. 97, на самом деле, показывают середины интервалов по температуре и давлению, включающие в себя два или более фазовых превращений. Поскольку скорости этих превращений различны, их можно четко разделить, если изменять температуру и давление достаточно быстро.

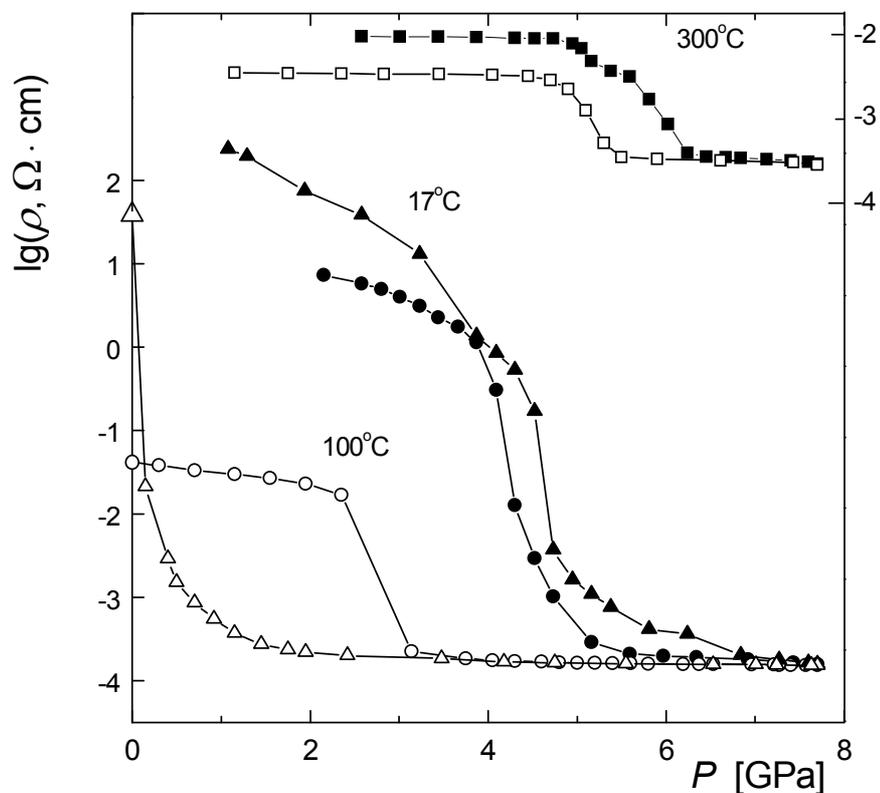


Рис. 99. Изотермы электрического сопротивления, ρ , образцов исходно аморфного $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, измеренные в процессе ступенчатого повышения (темные символы) и понижения (светлые символы) давления.

В настоящей работе зависимости электрического сопротивления, ρ , от давления и температуры измеряли в процессе ступенчатого повышения и понижения температуры или давления. Образцы выдерживали в каждой точке до тех пор, пока наклон зависимости $\log_{10}(\rho)$ от времени не падал в 10 раз, тогда полученное значение наносили на график. В интервале температур от 17 до 330°C время дрейфа составляло 40–90 мин вблизи фазовых превращений и 5÷20 мин в других интервалах. Изменения электросопротивления Рис. 98 и Рис. 99 с температурой и давлением происходят достаточно медленно, интервалы сложных фазовых превращений между областями, обозначенными

на Рис. 97, узки и различные стадии превращений, очевидно, перекрываются. Поэтому данные интервалы мы не нанесли на фазовую T - P диаграмму.

Превращение a - $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ в смесь $sph + dia$ (звездочки на Рис. 97) сопровождалось падением сопротивления, см. Рис. 98. Это могла быть одиночная довольно крутая ступенька, как на изобаре при 0.05 ГПа, но поведение сопротивления могло оказаться и более сложным, отражая многостадийный характер превращения, как на изобаре при 1.3 ГПа. Каждый раз превращение было необратимым. Это подтверждалось как рентгеновскими данными, так и поведением сопротивления (ср. зависимости при 0.05 ГПа, измеренные при нагреве и охлаждении). Судя по величинам V_a , полученная смесь $sph + dia$ состояла из салеритоподобной фазы, содержащей 2.5 ат.% Ge, и алмазоподобной фазы с содержанием около 96 ат. % Ge. Состав образцов был, таким образом, близок к термодинамически равновесному при низких давлениях [109], поэтому не было никакой причины для возврата в метастабильную аморфную фазу.

После завершения превращения образца a - $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ в смесь $sph + dia$ устанавливали определенное значение температуры и снимали изотерму электрического сопротивления при повышении и понижении давления для определения положения линий превращений $sph + dia \rightarrow hpp$ и $sph + dia \leftarrow hpp$. Характерный вид изотермы при 300°C показан на Рис. 99. Полученные линии превращений показаны на Рис. 97 кружками.

В отличие от превращения $sup \rightarrow sph + dia$, и начальное и конечное состояние перехода $sph + dia \rightarrow hpp$ являются термодинамически равновесными. Для выполнения правила фаз необходимо, чтобы интервал превращения включал в себя как минимум две фазовые области, поскольку начальное и конечное состояние превращения отличаются на две фазы. Как говорилось в ранее в Главе 2 (п.п. 2.4.1) на равновесных T - P диаграммах сплавов $(\text{GaSb})_{32}\text{Ge}_{36}$ и $(\text{GaSb})_{25}\text{Ge}_{50}$ существует двухфазная область $dia + hpp$. Наиболее вероятно, что диаграмма сплава $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ будет того же типа, и,

следовательно, на ней должна присутствовать область $dia + hpp$, граничащая с однофазной hpp областью. Тогда простейшей последовательностью фазовых областей, которые должны пересекаться в ходе этого фазового превращения, будет следующая, $sph + dia \rightarrow sph + dia + hpp \rightarrow dia + hpp \rightarrow hpp$.

В интервале превращения $sph + dia \rightarrow hpp$ при увеличении давления всегда наблюдались две ступени на изотермах электрического сопротивления (Рис. 99., изотерма 300°C , сплошные квадраты). Первую из этих ступеней можно отнести к переходу обедненной Ge sph фазы в hpp , а вторую ступеньку к растворению богатой Ge dia в образовавшейся фазе hpp . Интервалы этих превращений, по-видимому, заметно перекрываются, поскольку первая ступень очень мала, и полностью равновесные состояния $sph + dia + hpp$ и $dia + hpp$ не достигались в эксперименте. Судя по наличию лишь одной ступени на изотермах электросопротивления, измеренных при понижении давления (Рис. 99, изотерма 300°C , светлые квадраты), обратные превращения происходят практически одновременно.

Обращаясь к нижней части Рис. 97, заметим, что точки $sup \rightarrow hpp$ перехода находятся на продолжении почти вертикальной линии превращения $sph + dia \rightleftharpoons hpp$ при $200 \leq T \leq 330^\circ\text{C}$. Фаза hpp , следовательно, образуется в основном в области ее стабильности на равновесной $T-P$ диаграмме. Закаленные образцы hpp , однако, содержат следы фаз низкого давления sph и dia . Эти фазы низкого давления могут образовываться при пересечении интервалов $sph + dia + hpp$ и $dia + hpp$ превращения $sph + dia \rightarrow hpp$, поскольку интервал превращения $sup \rightarrow hpp$ достаточно широк, чтобы включить в себя оба этих перехода (см. Рис. 99, кривые 17°C и 100°C , сплошные символы). Эти фазы не превращаются в hpp при более высоком давлении из-за большого гистерезиса превращения $sph + dia \rightarrow hpp$ при температурах ниже 200°C , что хорошо видно на верхней части Рис. 97.

Эти фазы устойчивы при низком давлении и, несомненно, остаются в образцах после обратного превращения $hpr \rightarrow sup$, происходящего при понижении давления при $T \leq 100^\circ\text{C}$. Доля sph и dia при этом существенно возрастает, значит, фаза hpr частично переходила в смесь этих фаз. Последнее согласуется с данными работы [192], в которой аморфные образцы GaSb и образцы GaSb-Ge, содержащие 25 ат.% Ge, получали путем декомпрессии hpr при комнатной температуре. Такие образцы всегда содержали около 10 об.% кристаллических фаз. В настоящей работе разгрузку образца hpr $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ производили при -170°C , последующий нагрев при нормальном давлении приводил к переходу $hpr \rightarrow sup$. Образование кристаллических фаз при этом не наблюдалось также как и при аморфизации фазы высокого давления GaSb в настоящей работе и в [15]. В настоящей работе этим способом получали исходный аморфный образец.

Существует и другое различие между образцами hpr $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, разгрузку которых проводили при -170°C и затем нагревали при нормальном давлении, и образцами hpr , которые разгружали при комнатной или более высокой температуре. Первые содержали заметное количество фазы hpr даже после нагрева выше 100°C , в то время когда последние никогда не имели следов этой фазы. Это происходит за счет дополнительной пластической деформации образцов при разгрузке квазигидростатической камеры высокого давления при повышенных температурах, способствующей переходу $hpr \rightarrow sup$. Рентгеновский анализ показал, что частично аморфные образцы $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, полученные нагревом закаленной hpr фазы до комнатной температуры при нормальном давлении, переходят в полностью аморфное состояние после растирания в ступке.

5.2.1 *T-P* ДИАГРАММА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ «ИЗОКОНЦЕНТРАЦИОННЫХ» РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$

Существующие модели связывают явление индуцированной давлением твердофазной аморфизации со специфическими свойствами стабильных и метастабильных равновесий, с участием также и кристаллических фаз. Для обсуждения влияния давления и температуры на фазовые превращения в $\alpha\text{-Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ необходимо построить диаграмму метастабильных «изоконцентрационных» равновесий между фазами с фиксированным составом $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Действительно, аморфное состояние образуется из фаз этого состава и превращается в фазы только с этим составом. Из Рис. 97 видно, при $T \leq 100^\circ\text{C}$ такой фазой является *hpr* (небольшие количества равновесных фаз *sph* и *dia*, выделяющиеся в процессе превращений $sph \rightarrow hpr$ и $hpr \rightarrow sup$, практически не изменяют состава образующихся фаз *hpr* и *sup*). При температуре $T > 100^\circ\text{C}$ такой фазой является полупроводниковый гомогенный раствор $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ со структурой типа сфалерита (фаза низкого давления, далее, *lpp*), который образуется в процессе необратимого превращения $sup \rightarrow sph + dia$ [192]. Метастабильную фазовую диаграмму для квазиоднокомпонентной системы $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ нельзя получить непосредственно из эксперимента, но ее можно построить, используя имеющиеся данные для систем Ge, GaSb и GaSb-Ge.

Экспериментальная *T-P* диаграмма стабильных равновесий в Ge показана на Рис. 100 сплошными линиями. На диаграмме имеется тройная точка (9.5 ГПа, 500°C) между полупроводниковой фазой низкого давления Ge-I, металлической фазой высокого давления Ge-II и металлической жидкостью.

Последняя была названа в работе [183] металлической неупорядоченной фазой (*mur*), причем одно и то же название было использовано для этой фазы, находящейся в как в равновесном жидком состоянии, так и в состоянии переохлажденной жидкости или аморфном состоянии. Экспериментально

полученная T - P диаграмма GaSb также представлена на Рис. 100, она аналогична диаграмме Ge, только ее тройная точка сдвинута в сторону низких давлений и температур (5.65 ГПа, 385°C). Можно ожидать, что и «изоконцентрационная» T - P диаграмма твердого раствора Ge и GaSb будет того же типа.

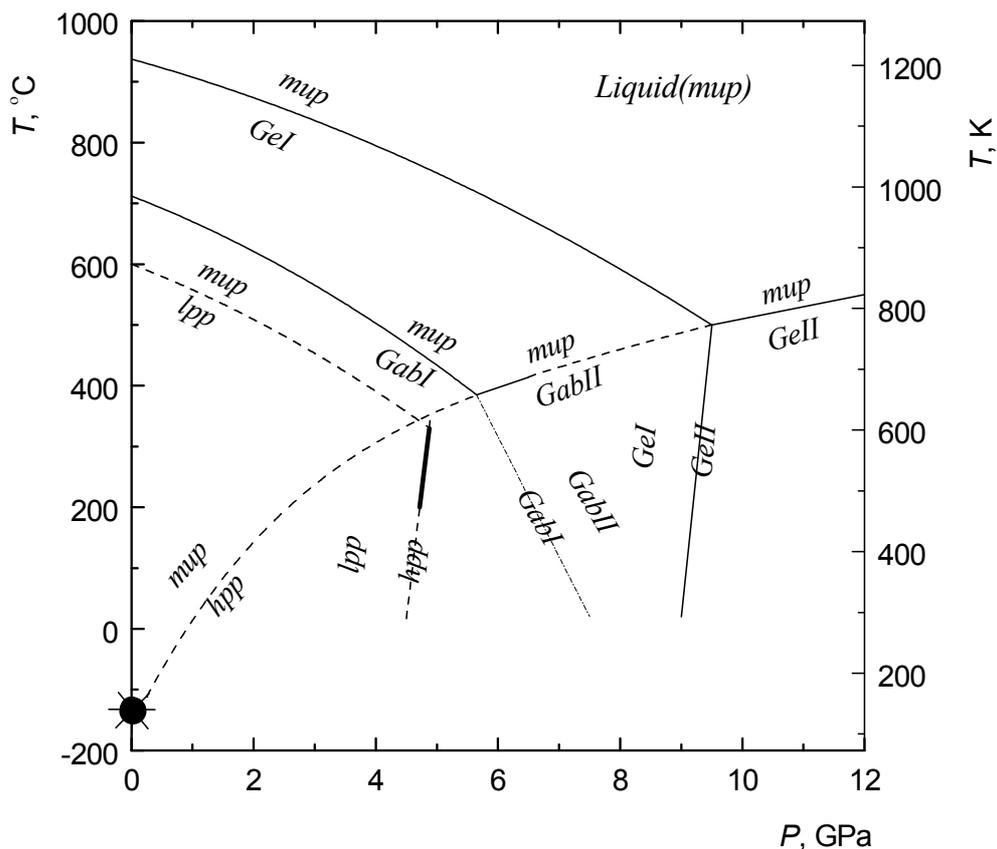


Рис. 100. Экспериментальные T - P диаграммы стабильных равновесий в Ge (показана сплошными линиями, по данным [108]) и GaSb (кривая плавления показана сплошной линией, линия перехода GaSb-I \leftrightarrow GaSb-II показана пунктиром, ее положение корректно не определено, см. [108]) и предполагаемая диаграмма метастабильных «изоконцентрационных» равновесий в системе Ga₃₈Sb₃₈Ge₂₄, см. текст. Символом «солнце» отмечена температура, при которой при атмосферном давлении начинается аморфизация закаленной *hpp* фазы Ga₃₈Sb₃₈Ge₂₄. Обозначения: *mup* – металлическая неупорядоченная фаза, жидкая или аморфная; *lpp* – фаза низкого давления Ga₃₈Sb₃₈Ge₂₄ типа сфалерита; Ge-I и GaSb-I фазы низкого давления со структурой типа алмаза; Ge-II и GaSb-II фазы высокого давления со структурой типа “ β -Sn”.

Фазы высокого давления Ge-II и GaSb-II типа “ β -Sn” принадлежат к одному гомологическому ряду [193], и барические зависимости их точек плавления хорошо ложатся на гладкую кривую, показанную на Рис. 100 пунктиром. Фаза типа “ β -Sn” $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ *hpp* принадлежит к тому же гомологическому ряду, что и фазы Ge-II и GaSb-II, следовательно, барическая зависимость «изоконцентрационной» точки плавления должна лежать на той же пунктирной кривой на Рис. 100.

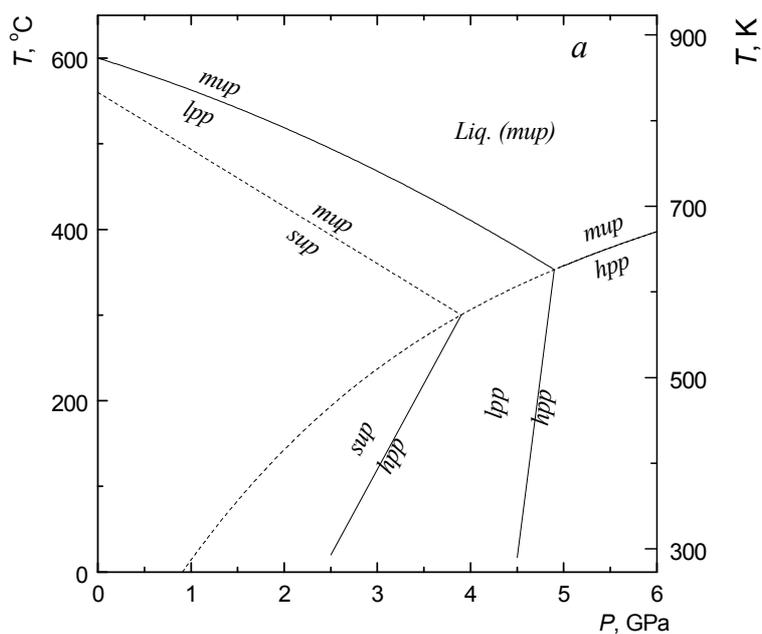
Температура «изоконцентрационного» плавления для $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ *lpp* при нормальном давлении $T_0 = 600^\circ\text{C}$ была рассчитана в работе [110]. Точки кривой *lpp* $\overleftarrow{}$ *mur* на Рис. 100 были нанесены на одинаковом расстоянии относительно кривой плавления GaSb-I $\overleftarrow{}$ *mur*. В качестве грубого приближения линии метастабильного равновесия *lpp* $\overleftarrow{}$ *hpp* была использована линия *sph+dia* $\overleftarrow{}$ *hpp* (часть этой кривой показана сплошной линией, которая проведена через средние точки довольно узкого интервала, ограниченного ветвями гистерезиса при $200 \leq T \leq 330^\circ\text{C}$, Рис. 97).

Как видно из Рис. 100, три линии, *hpp* $\overleftarrow{}$ *mur*, *lpp* $\overleftarrow{}$ *mur* и *lpp* $\overleftarrow{}$ *hpp*, пересекаются приблизительно в одной точке около 5 ГПа и 350°C . Это доказывает, что сделанные выше предположения относительно типа «изоконцентрационной» *T-P* диаграммы $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ и положения границ фазовых областей были достаточно корректны и самосогласованны.

Таким образом, «изоконцентрационная» диаграмма $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ является аналогом диаграмм Ge и GaSb. Для *T-P* диаграмм такого типа твердофазную аморфизацию фазы высокого давления связывают с потерей этой фазой термодинамической стабильности по отношению к дальнему порядку, когда происходит пересечение экстраполированной кривой плавления при температуре достаточно низкой для предотвращения переходов в другие кристаллические модификации. Эта гипотеза «холодного плавления» была впервые сформулирована Мишимой и др. [20], которые обнаружили ТА фазы

высокого давления льда I_{VIII} при пересечении экстраполированной кривой плавления при понижении давления и ТА модификации льда низкого давления при пересечении его экстраполированной кривой плавления с повышением давления. В работе Рише [37] этот подход был использован для объяснения ТА силикатов. В дальнейшем гипотеза «холодного плавления» как причина вызываемой давлением ТФА была принята и широко использовалась многими исследователями, включая и автора настоящей работы.

При атмосферном давлении аморфизация $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ *hpp* начинается при температуре около $-130^{\circ}C$, что показано на Рис. 100 символом «солнце». Для согласия с гипотезой «холодного плавления» кривую плавления *hpp* экстраполировали так, чтобы она пересекла ось ординат ниже этой температуры.



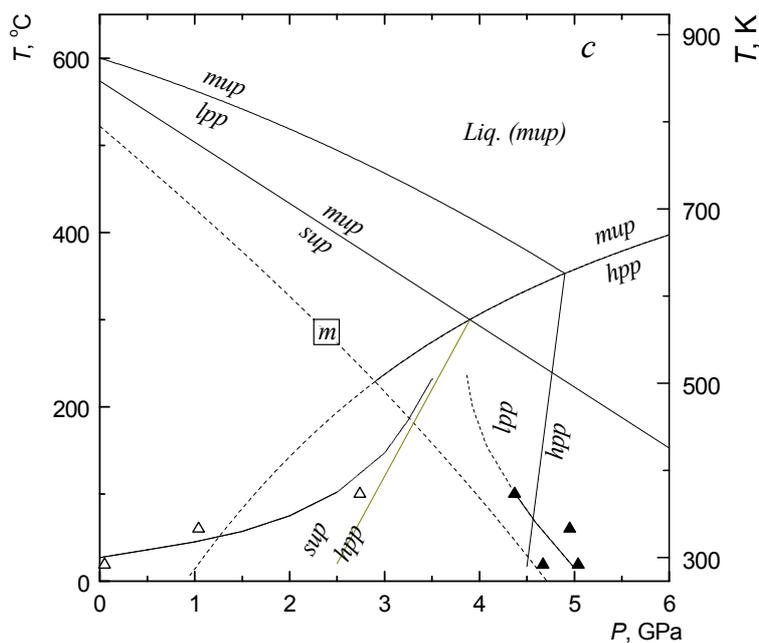
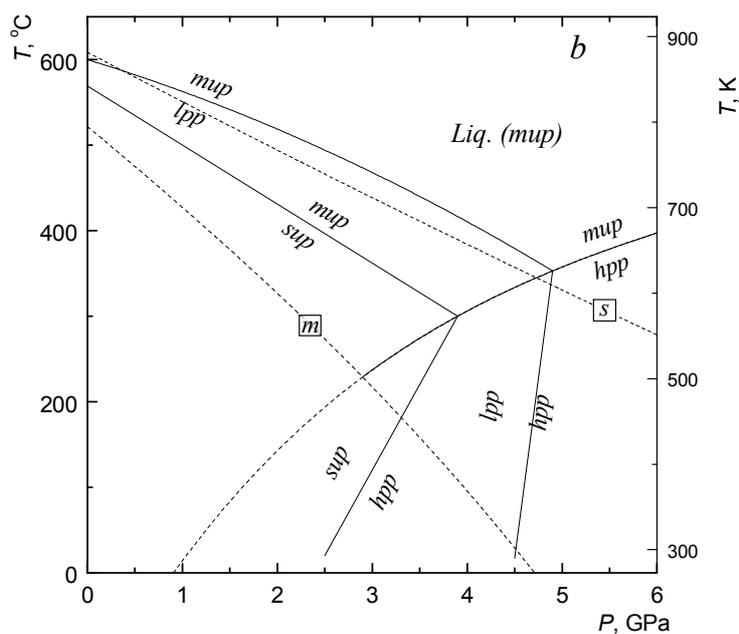


Рис. 101 а, б, с, d. T - P фазовая диаграмма метастабильных «изоконцентрационных» фазовых равновесий (экстраполированные и рассчитанные кривые) и фазовых превращений, наблюдавшихся экспериментально (отмечено символами) в системе $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Надписи *sup*, *mup*, *lpp* и *hpp* обозначают те же фазы, что и на Рис. 97 и Рис. 100; звездочки и треугольники имеют то же значение, что и на Рис. 97. Пунктирными линиями со значками “s” и “m” обозначены границы термодинамической стабильности фаз *sup* и *mup* соответственно.

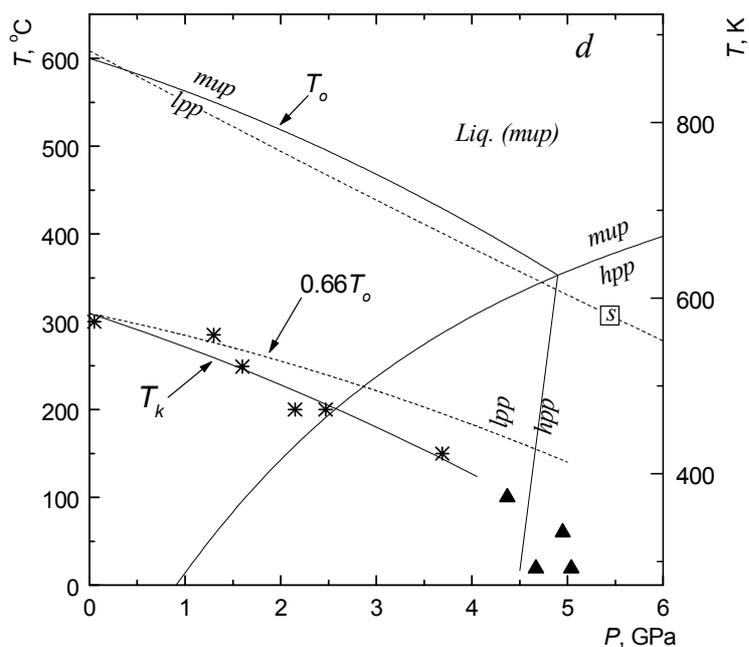


Рис. 101. (продолжение)

Полученная «изоконцентрационная» T - P диаграмма $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ показана на Рис. 101 сплошными линиями, линия $lpp \rightleftharpoons mup$ была несколько сдвинута по отношению к своему положению на Рис. 100 для того, чтобы пересекать линии $hpp \rightleftharpoons mup$ и $lpp \rightleftharpoons hpp$ в одной точке.

Такое длительное обсуждение «изоконцентрационных» фазовых равновесий в системе $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ есть своего рода плата за возможность исследовать термически и механически более стабильное аморфное состояние в широком интервале давлений и температур. Далее мы рассмотрим, какую информацию можно получить из результатов этого исследования.

5.2.2 МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ С ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗОЙ.

Как видно из Рис. 97 превращение $sup \rightleftharpoons hpp$ в $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ при $T \leq 100^\circ\text{C}$ выглядит как типичный фазовый переход первого рода: оно обратимо и имеет гистерезис, уменьшающийся с ростом температуры. Это возможно лишь в том

случае, когда конечные состояния превращения являются фазами, т.е. состояниями, соответствующими минимуму термодинамического потенциала при заданных внешних параметрах. Аморфное состояние в системе $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ является классической фазой, пусть и метастабильной, а не просто «замороженным» промежуточным состоянием. Чтобы подчеркнуть этот факт и по аналогии с *sup* эту фазу назвали полупроводниковой аморфной фазой (*sup*).

Так как и *sup*, и *hpr* являются фазами, то линия равновесия $\text{sup} \rightleftharpoons \text{hpr}$ должна проходить между линиями превращений $\text{sup} \rightarrow \text{hpr}$ и $\text{hpr} \rightarrow \text{sup}$ на T - P диаграмме $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют определить положение этой линии более точно.

Наклон линии равновесия должен определяться уравнением Клапейрона $dT/dP = T\Delta V/\Delta H$, где ΔV и ΔH есть разность объемов и энтальпий находящихся в равновесии фаз при заданных T и P (здесь и далее температура в Кельвинах, если не оговорено специально). Интегральная величина теплоты $\text{hpr} \rightarrow \text{sup}$ перехода в $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, измеренная при атмосферном давлении составляет $\Delta H^\circ(300 \text{ К}) \approx +3.5$ кДж/моль (мы относим это значение к $T \approx 300 \text{ К}$, середине температурного интервала превращения, см. Рис. 38). Предположим, что давление равновесия $\text{sup} \rightleftharpoons \text{hpr}$ при 300 К составляет $P = 2.5$ ГПа, т.е. середина интервала гистерезиса при этой температуре, Рис. 97. Тогда величину ΔH при $T=300 \text{ К}$ и $P=2.5$ ГПа можно оценить следующим образом:

$$\Delta H \approx \Delta H^0 + P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \Delta H^0 + P \left[\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P \right] \approx \Delta H^0 + P \Delta V$$

Измерение плотности методом гидростатического взвешивания и рентгеновский анализ дают следующие значения объемов фаз, $V_{\text{sup}} = 16.3$ см³/моль и $V_{\text{hpr}} = 13.2$ см³/моль, величина объемного эффекта составляет, таким образом, $\Delta V \approx -3.1$ см³/моль, а $\Delta H \approx +3.5 - 8 = -4.5$ кДж/моль. Получаем

$$dT/dP \approx +200 \text{ К/ГПа}$$

Линия $sup \xrightarrow{\leftarrow} hpp$ с таким наклоном построена на Рис. 101а. Она пересекает линию $hpp \xrightarrow{\leftarrow} mip$ в точке с координатами приблизительно 3.9 ГПа и 570 К. В соответствии с правилом фаз, это должна быть тройная точка, и из нее должна выходить линия равновесия $sup \xrightarrow{\leftarrow} mip$.

Линия равновесия $sup \xrightarrow{\leftarrow} mip$ является новым элементом на T - P диаграммах с полупроводниковыми аморфными фазами. Как линия метастабильного равновесия она может существовать по обе стороны от тройной точки (Рис. 101 б). Она описывает равновесия между sup и mip , которые можно рассматривать либо как жидкости, либо как твердые (т.е. аморфные) фазы в зависимости от их вязкости при заданной температуре. Линия $sup \xrightarrow{\leftarrow} mip$ никогда не наблюдалась экспериментально, но ее существование и приблизительное положение было предсказано для систем GaSb, InSb и InAs на основе модельных расчетов [183].

В случае системы $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ положение одной точки линии $sup \xrightarrow{\leftarrow} mip$ известно, и положение этой линии можно определить до проведения модельных расчетов сделать это более точно, чем в случае систем рассмотренных в работе [183]. Действительно, наклон этой линии, $dT/dP = T\Delta V/\Delta H = \Delta V/\Delta S$, где S – энтропия, должен быть отрицательным, потому что при плавлении любого ковалентного вещества в металлическую жидкость $\Delta S > 0$ и $\Delta V < 0$ [183, 194]. Более того, величина ΔS должна быть порядка 30 Дж/К·моль, если это ковалентное соединение, величина ΔV не должна сильно отличаться от изменения объема при $sup \xrightarrow{\leftarrow} hpp$ превращении [183]. Величина dT/dP составляет порядка -100 К/ГПа. При величине $dT/dP = -100$ К/ГПа линия $sup \xrightarrow{\leftarrow} mip$ пересекает линию $hpp \xrightarrow{\leftarrow} mip$ при давлении порядка 1.5 ГПа. Это не выглядит правдоподобным, так как означает, что переход металл–полупроводник должен происходить при атмосферном давлении в расплаве $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$, а, как известно, расплавы различных

алмазоподобных и сфалеритоподобных полупроводников, исследованные при атмосферном давлении, являются металлами и содержат очень малое количество полупроводниковых кластеров вплоть до температуры плавления [195]. Как мы видим, взаимное положение линий равновесия на метастабильной T - P диаграмме $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ жестко ограничивает величину наклона линии $\text{sup} \overleftrightarrow{\text{tur}}$. На Рис. 101 линия $\text{sup} \overleftrightarrow{\text{tur}}$ имеет наклон $dT/dP = -70\text{К/ГПа}$, что соответствует величине $\Delta S \approx 44\text{ Дж/К моль}$.

5.2.3 МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ

Для более полного описания равновесия $\text{sup} \overleftrightarrow{\text{tur}}$ необходимо провести модельный расчет. Мы будем использовать ту же двухуровневую модель, что и для сплава Zn-Sb . По аналогии с фазами am_1 и am_2 предполагаем, что tur и sup образованы из кластеров двух типов, металлических и полупроводниковых, которые представляют собой два микроскопических состояния или компонента неупорядоченной системы. Тогда потенциал Гиббса такой системы (по Ур. 22) может быть записан в приближении регулярных растворов следующим образом:

$$G = G_m C + G_s (1 - C) + UC(1 - C) + RT [C \ln C + (1 - C) \ln (1 - C)]$$

где G_m и G_s есть энергии Гиббса компонентов, т.е. сплава в чисто металлическом и полупроводниковом состоянии, U – энергия смешения, а C – объемная доля металлического компонента.

В случае системы $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ величина ΔV была принята равной $3.1\text{ см}^3/\text{моль}$, а затем значения $\Delta E = 36.2\text{ кДж/моль}$ и $\Delta S = 44\text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ были определены из положения линии $\text{sup} \overleftrightarrow{\text{tur}}$, показанной на Рис. 101. Значение $U = 19\text{ кДж/моль}$ было выбрано так, чтобы при атмосферном давлении и 873 К , точке «изоконцентрационного» плавления hpr , $C = 92\text{ об.}\%$. Эта концентрация металлического компонента наблюдалась при температуре плавления в жидком GaSb , ближайшем аналоге $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$. При выбранном

значении U линия равновесия $sup \rightleftharpoons mip$ заканчивается в критической точке при температуре около 1140 К отрицательном давлении около -4.3 ГПа.

Для анализа фазовых равновесий наиболее важным результатом модельного расчета является определение положения спинодалей, линий потери термодинамической стабильности фаз sup и mip . Эти линии показаны пунктиром на Рис. 101 b и наложены на равновесную фазовую диаграмму. Фаза sup перестает быть фазой выше линии обозначенной “ s ”, а mip не может существовать ниже линии обозначенной “ m ”.

5.2.4 ЭФФЕКТЫ, ВЫЗВАННЫЕ НЕСТАБИЛЬНОСТЬЮ ФАЗ

Положение границ термодинамической стабильности sup и mip на T - P диаграмме $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$, хотя и определенное полуколичественно, все же позволяет сделать определенные выводы.

ПОЛОЖЕНИЕ ЛИНИИ « m »

Теперь мы можем объяснить, почему при нагреве закаленной hpr при нормальном давлении не происходит образования металлического аморфного состояния ни на одной стадии процесса аморфизации hpr . Это состояние просто не соответствует никакому минимуму термодинамического потенциала при температурах вплоть до 800 К.

Положение линии “ m ” также объясняет, почему при атмосферном давлении закалкой расплава $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ не удастся получить аморфное состояние: металлический расплав становится нестабильным и превращается в другое состояние при довольно высокой температуре, 800 К, скорость охлаждения понижается из-за выделения тепла, сопровождающего это превращение, что приводит к кристаллизации сплава.

Еще одним интересным свойством полученной диаграммы является то, что линия метастабильного равновесия $hpr \rightleftharpoons mip$ не может быть продолжена ниже линии « m ». Экстраполяция кривой плавления ниже линии « m » не имеет

физического смысла, так как в этой области *тир* не существует как фаза (это состояние не соответствует даже локальному минимуму термодинамического потенциала) и линия $hpr \xrightarrow{\leftarrow} tir$ заканчивается точке пересечения с линией «*t*» при 500 К и 3 ГПа. В работе [196] на примере соединения GaSb показано существование предела внутри метастабильной области, до которого можно экстраполировать кривую плавления. Это – особая критическая точка, отличающаяся от известных ранее, которую мы назвали псевдокритической точкой.

КРИВАЯ ПЛАВЛЕНИЯ *HPP* И ГИСТЕРЕЗИС ПРЕВРАЩЕНИЯ $SUP \xrightarrow{\leftarrow} HPP$

Достаточно хорошо установлено, что температура плавления твердого тела близка к температуре его термодинамической нестабильности (соответствующая библиография по вопросу плавления и нестабильности кристаллов по отношению к дальнему порядку дана в работе [197, 198, 199]). Можно предположить, таким образом, что сама линия $hpr \xrightarrow{\leftarrow} tir$ (показана сплошной линией на Рис. 101 b) и ее плавная экстраполяция ниже критической точки (показана пунктиром на Рис. 101 b, и вплоть до низких температур на Рис. 100) представляет собой границу термодинамической стабильности *hpr*. Именно это предположение и было использовано для объяснения аморфизации фазы высокого давления при пересечении экстраполированной кривой плавления при низкой температуре и давлении [183]. В случае системы $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ такое предположение, однако, неприменимо.

На Рис. 101 c показаны ветви гистерезиса превращения $sup \xrightarrow{\leftarrow} hpr$, определенные экспериментально. Видно, что линия перехода $hpr \rightarrow sup$ пересекает экстраполированную линию $hpr \xrightarrow{\leftarrow} tir$ при довольно высоком давлении около 1 ГПа. Этого не могло бы произойти, если бы фаза *hpr* не существовала левее линии $hpr \xrightarrow{\leftarrow} tir$. Поведение линии $hpr \rightarrow sup$ позволяет,

следовательно, сделать вывод, что граница области стабильности hpr лежит выше комнатной температуры и давления вплоть до нескольких сотен атмосфер и, значит, сильно отличается от экстраполированной линии $hpr \xrightarrow{tup}$, по крайней мере, при $P < 1$ ГПа.

Пересечение линии $hpr \rightarrow sup$ с экстраполированной линией $hpr \xrightarrow{tup}$ также показывает, что потеря термодинамической стабильности кристаллической фазы не есть необходимое условие ее аморфизации. Например, при 473 К hpr превращается в sup при давлении около 2.7 ГПа (самый правый светлый треугольник на Рис. 101 с), т.е. глубоко в области устойчивости hpr как фазы.

Суммируя сказанное, мы приходим к выводу, что при температуре выше 290 К sup представляет собой обычную метастабильную фазу. Условия sup образования определяются не линией плавления hpr , экстраполированной от высоких температур, как предполагалось ранее, а линией равновесия $hpr \xrightarrow{sup}$.

Что же касается превращения $sup \rightarrow hpr$, то оно происходит около линии “ m ”. Если это только не простое совпадение, то можно предположить, что tup образуется в ходе превращения $sup \rightarrow hpr$ как промежуточное состояние (еще аморфное, но уже металлическое), что стимулирует этот переход. Заметим, однако, что вклад $\Delta G \approx P\Delta V$ в термодинамическую движущую силу $sup \rightarrow hpr$ (и $sup \rightarrow tup$) превращения достаточно велик и быстро возрастает с давлением из-за большого $\Delta V \approx 20\%$ перехода. Поэтому интервал гистерезиса по давлению перехода $sup \xrightarrow{hpr}$ будет уменьшаться из-за увеличения крутизны ветви $sup \rightarrow hpr$, вне зависимости от конкретного механизма превращения.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ SUP

Важно отметить резкое падение, от 300 К при атмосферном давлении до 150 К при 3.7 ГПа, температуры T_k кристаллизации sup в lpr , см. Рис. 101 d. Превращение $sup \rightarrow lpr$ сопровождается малым изменением объема, менее 1%,

поэтому вклад $\Delta G \approx P\Delta V$ в термодинамическую движущую силу вряд ли может объяснить наблюдаемый барический эффект.

Линия $sup \rightarrow lpp$, однако, не является линией термодинамического равновесия. На ее положение на T - P диаграмме влияют кинетические факторы, определяемые энергетическими барьерами, тормозящими передвижение атомов в ходе превращения. Эффективность этих барьеров определяется термической стабильностью исходного и конечного продуктов превращения.

В качестве меры термической стабильности твердого тела (величина коэффициента самодиффузии и т.п.) и его различных состояний (температура рекристаллизации микрокристаллических, сильно деформированных или аморфных материалов и т.п.) часто используется приведенная температура T/T_m , где T_m есть температура плавления равновесной кристаллической фазы. В частности, для большой группы полупроводниковых материалов [171] выполняется так называемое правило Каузмана. Согласно этому правилу, $T_g/T_m \approx 2/3$, где T_g представляет собой температуру стеклования расплава, которая обычно близка к температуре кристаллизации получаемого аморфного состояния.

При атмосферном давлении для $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ отношение $T_k/T_0 = 573/873 \approx 0.66 \approx 2/3$, где T_0 есть температура «изоконцентрационного» плавления lpp . Правило Каузмана, таким образом, выполняется. Если оно применимо к $Ga_{38}Sb_{38}Ge_{24}$ и при высоком давлении, то его вклад в зависимость $T(P)$ будет представлен линией $T(P) = 0.66T_0(P)$. Эта зависимость показана на Рис. 101 d пунктиром, и при давлении $P = 3.7$ ГПа вклад «Каузмана» составляет около двух третей от наблюдаемого изменения T_k .

Это весьма неплохая точность при описании влияния давления на неравновесный параметр. Так, например, положение ветвей гистерезиса любого фазового перехода (скажем, $sup \xrightarrow{\quad} hpp$) нельзя, как правило, предсказать даже качественно. Мы полагаем, что температура плавления равновесной полупроводниковой фазы может послужить надежным ориентиром при оценке

влияния давления на термическую стабильность соответствующего полупроводникового аморфного состояния.

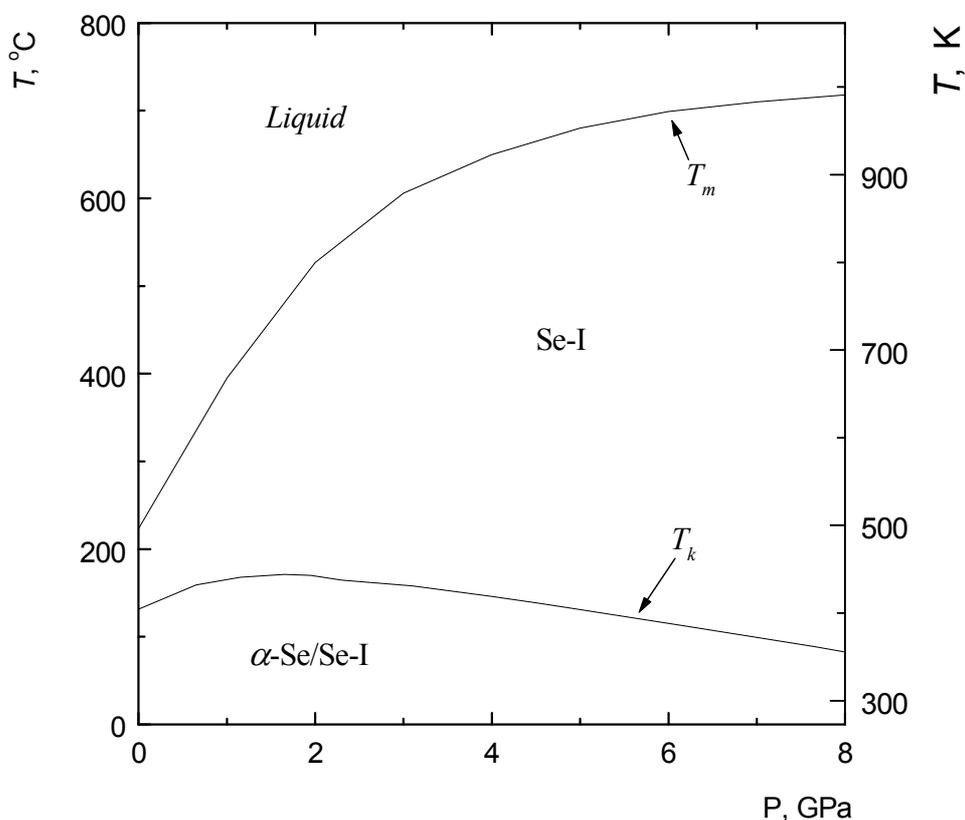


Рис. 102. Зависимость от давления температуры кристаллизации, T_k , аморфного селена [188] и температуры плавления, T_m , кристаллической фазы Se-I [32].

Построенная диаграмма системы $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ дает еще один пример в поддержку сказанного: как видно из Рис. 101 d, линия “s”, граница области стабильности фазы *sup*, практически параллельна кривой $T_0(P)$. Другим примером служит зависимость от давления температуры кристаллизации аморфного селена [188], показанная на Рис. 102. Эта зависимость имеет четко выраженный максимум при 1.5 ГПа, и это несмотря на то, что кристаллизация сопровождается уменьшением объема на 11 %, что должно приводить к монотонному и резкому падению T_k с ростом давления. Температура плавления

тригонального Se-I, кристаллического аналога α -Se, однако, резко возрастает с давлением, что, как мы предполагаем, означает рост термической стабильности α -Se. Два противоположных эффекта одного порядка величины приводят к зависимости $T_k(P)$ с максимумом.

5.2.5 Выводы

При нагреве закаленного образца фазы высокого давления $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ при нормальном давлении происходит образование массивного аморфного полупроводника свободного от кристаллических включений. Полученные образцы обладали наиболее высокой термической и механической стабильностью среди всех аморфных материалов, полученных этим методом.

Температура кристаллизации α - $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ монотонно падает с приложением давления с 300°C при нормальном давлении до комнатной температуры при давлении около 5 ГПа. Продуктами кристаллизации являются либо металлическая фаза высокого давления (hpp) при $T \leq 100^\circ\text{C}$, а при более высоких температурах – смесь полупроводниковых фаз низкого давления. Кристаллизация обратима в первом случае и необратима во втором.

Анализ полученных экспериментальных данных и модельные расчеты показали, что α - $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$ является метастабильной фазой (а не просто «замороженным» неравновесным промежуточным состоянием). Это позволило построить T – P диаграмму метастабильных равновесий между этой полупроводниковой неупорядоченной фазой (sup), hpp и металлической неупорядоченной фазой (tip). На диаграмме и sup , и tip можно рассматривать либо как аморфные, либо как жидкие фазы, в зависимости от их вязкости при заданной температуре.

Аморфизация фазы высокого давления при понижении давления становится термодинамически возможной при условиях, определяемых линией равновесия $hpp \xrightarrow{\leftarrow} sup$, а не кривой плавления hpp (линия равновесия $hpp \xrightarrow{\leftarrow} tip$), экстраполированной от высоких температур, как часто считалось ранее.

Область, где *sup* существует как фаза, т.е. состояние, соответствующее минимуму термодинамического потенциала, ограничена снизу (линия “*m*” на Рис. 101 с). Кривая плавления заканчивается в критической точке особого типа при ее пересечении с этой линией, и ее нельзя экстраполировать до низких температур.

Резкое падение температуры необратимой кристаллизации фазы *sup* вызвано уменьшением термической стабильности гомогенного сфалеритоподобного твердого раствора $\text{Ga}_{38}\text{Sb}_{38}\text{Ge}_{24}$, который является первым продуктом кристаллизации *sup*. В качестве ориентира при оценке влияния давления на термическую стабильность аморфной фазы было предложено использовать кривую плавления кристаллической фазы-аналога.

Мы полагаем, что перечисленные выше особенности фазовых превращений присущи многим другим веществам (Si, Ge, C, GaSb, Cd-Sb, Zn-Sb и др.), для которых температура плавления фазы низкого давления падает с ростом давления.

Основные результаты и выводы

1. Особенности твердофазного перехода закаленных фаз высокого давления (ФВД) в аморфное состояние в системах Zn–Sb, Cd–Sb, Al–Ge были исследованы методами калориметрии, дилатометрии и резистометрии. Были определены кристаллические структуры аморфизирующихся фаз (сплавы Al–Ge и Zn–Sb) и составы ФВД, при которых массивный образец ФВД переходит в полностью в аморфное состояние. Для систем $Ga_{1-x}Sb_x$ и $(GaSb)_{1-x}Ge_x$ показано, что аморфное состояние, свободное от включений кристаллической фазы, достижимо в интервале концентраций $47.5 \leq x \leq 52.5$ ат. % Sb и $x \leq 30$ ат. % Ge соответственно.

Определены тепловые и объемные эффекты аморфизации и кристаллизации, температурные интервалы устойчивости аморфного состояния. Подобный комплекс измерений при изучении явления твердофазной аморфизации проведен впервые. Показано, что твердофазное превращение, протекающее при нагреве закаленной ФВД, приводит к образованию аморфного сплава без нарушения сплошности массивного образца.

2. Структура полученных аморфных материалов была исследована методами просвечивающей электронной микроскопии (Al–Ge, Zn–Sb) и нейтронографии (Al–Ge, Zn–Sb, Ga–Sb и GaSb–Ge). Проведено моделирование атомных корреляций методом обратного Монте-Карло. Получены парциальные функции радиального распределения и обсуждается влияние второго компонента на структуру ближнего и среднего порядка. Впервые реализован синтез массивных аморфных сплавов в системах, где классические методы закалки из расплава позволяют получать лишь стабильные и метастабильные кристаллические фазы.

Было показано, что локальная координация аморфных Zn–Sb и GaSb является тетраэдрической и близка к таковой для кристаллических аналогов этих аморфных сплавов, полупроводниковых соединений ZnSb и GaSb.

При образовании аморфных Al–Ge и GaSb–Ge происходит искажение локальной тетраэдрической координации. Это выражается в увеличении координационного числа до 4.5 и 4.25 соответственно. Первый пик функции радиального распределения аморфного Al–Ge имеет правое плечо, а в случае GaSb–Ge этот пик расщеплен на два. Корреляционные длины (характерные размеры упорядоченной области) исследованных материалов попадают в интервал 10-20 Å, характерный для аморфного состояния. Реакции твердофазной аморфизации приводят к образованию МАССИВНЫХ АМОΡФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ. Ближний порядок этих аморфных материалов является в основном тетраэдрическим, и он близок к таковому для их кристаллических аналогов, полупроводниковых фаз низкого давления.

3. Исследованы транспортные свойства трех аморфных полупроводников: $Zn_{41}Sb_{59}$, $Ga_{1-x}Sb_x$ и $Al_{32}Ge_{68}$, получаемых методом твердофазной аморфизации. Аморфные сплавы Zn–Sb, $Ga_{1-x}Sb_x$ ($47.5 \leq x \leq 55$) и $Al_{32}Ge_{68}$ демонстрируют активационный тип проводимости и т.э.д.с., характерный для аморфных полупроводников. Причем свойства ам.-Zn–Sb вполне могут быть описаны в рамках классической модели Мотта-Девиса. Для описания свойств ам.-GaSb и ам.-Al–Ge модель Мотта-Дэвиса была скорректирована таким образом, чтобы учесть возможность закрепления уровня Ферми на краю зонного хвоста локализованных состояний.

4. Получены исчерпывающие экспериментальные доказательства существования фазового перехода I рода под давлением между аморфными фазами am_1 и am_2 состава $Zn_{41}Sb_{59}$. Экспериментально определено положение линии перехода $am_1 \xrightarrow{\rightarrow} am_2$ при температурах от 17 до 75°C. Получено экспериментальные свидетельства того, что линия перехода заканчивается в критической точке при температуре около 100°C. Показано, что увеличение давления до 5-6 ГПа приводит к кристаллизации в метастабильную металлическую фазу γ с простой гексагональной структурой.

5. Для аморфного $Zn_{41}Sb_{59}$ в рамках двухуровневой модели получено выражение свободной энергии Гиббса и определено положение линий полной потери термодинамической устойчивости обеих аморфных фаз. Построенная фазовая T – P диаграмма представляет собой первый пример диаграммы с линией равновесия между различными аморфными полупроводниковыми фазами.

6. Для аморфного GaSb-Ge экспериментально построена линия перехода аморфная фаза – кристаллическая фаза высокого давления. Показано, что для исследованных систем аморфные состояния следует рассматривать как метастабильные фазы, и особенности твердофазной аморфизации определяются взаимным расположением линий фазовых равновесий между метастабильными и стабильными фазами, включая и аморфную.

Полученные экспериментальные результаты и модельные расчеты позволили построить T – P диаграмму метастабильных равновесий между неупорядоченной полупроводниковой (*sup*) фазой, кристаллической фазой высокого давления (*hpr*) и металлической неупорядоченной (*mur*) фазой (жидкой или аморфной, в зависимости от температуры). Показано, что аморфизация фазы высокого давления при понижении давления термодинамически возможна при условиях, определяемых линией равновесия $hpr \xrightarrow{\leftarrow} sup$, а не линией плавления *hpr* (линия равновесия $hpr \xrightarrow{\leftarrow} mur$), экстраполированной от высоких температур, как предполагалось ранее, исходя из широко принятой модели «холодного плавления».

7. Взаимное расположение линий метастабильного равновесия и линий равновесия между стабильными фазами для системы GaSb–Ge позволило дать объяснение ряду особенностей процессов твердофазной аморфизации фаз высокого давления непонятных ранее. Становится понятным, почему ни на одной из стадий процесса аморфизации *hpr* при атмосферном давлении не образуется металлической аморфной фазы. Этому состоянию до 800 К не соответствует никакой минимум термодинамического потенциала. Затем,

неудача попыток достижения аморфного состояния путем скоростной закалки расплава вызвана тем, что металлический расплав становится нестабильным и превращается в другое состояние при довольно высокой температуре, 800 К, скорость охлаждения при этом снижается из-за выделения тепла, сопровождающего это превращение, что приводит к кристаллизации сплава.

Мы предполагаем, что исследованные особенности фазовых превращений с участием аморфной фазы будут наблюдаться и для других систем, в которых точка плавления фазы низкой плотности падает с давлением, например, Ge, Si, Cd-Sb, Zn-Sb.

8. Наблюдаемое резкое понижение с давлением температуры необратимой кристаллизации полупроводниковой аморфной фазы (превращения с весьма малым объемным эффектом) вызвано падением термической стабильности как фазы *sup*, так и гомогенного сфалеритоподобного твердого раствора $(\text{GaSb})_{38}\text{Ge}_{24}$, первого продукта кристаллизации. Мы предлагаем рассматривать поведение кривой плавления кристаллической полупроводниковой фазы как ориентир при оценке влияния давления на термическую стабильность соответствующей аморфной фазы.

Вся совокупность полученных экспериментальных данных и результатов модельных расчетов позволяет заключить, что исследованные аморфные материалы представляют собой метастабильные фазы, а не «замороженные» неравновесные промежуточные состояния.

Завершая настоящую работу, автор считает своим приятным долгом поблагодарить своих постоянных соавторов: Проф. д.ф.-м.н. Е.Г. Понятовского, д.ф.-м.н. В.Е. Антонова, к.ф.-м.н. А.И. Колесникова, к.ф.-м.н. А.И. Колюбакина, к.ф.-м.н. А.Ф. Гурова, к.ф.-м.н. А.С. Аронина и к.ф.-м.н. Г.Е. Абросимову, весь коллектив лаборатории физики высоких давлений ИФТТ РАН.

Работы, вошедшие в диссертацию, были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проекты РФФИ 96-02-17486, 96-02-18545, 96-15-96806).

Рентгенографические исследования под высоким давлением были выполнены в рамках исследовательской стипендии фонда им. А. Гумбольдта (Германия) в лаборатории Проф. В. Хольцапфеля (Университет г. Падерборн, Германия). Автор благодарен фонду за финансовую поддержку и признателен сотрудникам лаборатории за возможность использования уникальной аппаратуры высокого давления и техническую поддержку.

Публикации по теме диссертации

1. Баркалов О.И., Белаш И.Т., Дегтярева В.Ф., Понятовский Е.Г. Кристаллическое и аморфное состояния сплавов Al-Ge после приложения высокого давления // ФТТ. 1987.-Т. 29.-Вып. 7.-С. 1975-1978.
2. Баркалов О.И., Белаш И.Т., Большаков А.И., Понятовский Е.Г. Калориметрическое исследование аморфизации и последующей кристаллизации фазы высокого давления в системе Zn-Sb // ФТТ. 1988.-Т. 30. -Вып. 9.-С. 2724-2727.
3. Баркалов О.И., Белаш И.Т., Гантмахер В.Ф., Понятовский Е.Г., Теплинский В.М. Переход металл-диэлектрик при аморфизации метастабильной фазы в системе Zn-Sb // Письма в ЖЭТФ. 1988.-Т. 48.-Вып. 10.-С. 561-564.
4. Barkalov O.I., Belash I.T. and Gurov A.F. Thermally activated amorphization of the quenched high-pressure phase in the Cd-Sb system // Physica Status Solidi (a). 1989.-V. 115.-P. K19-K22.
5. Barkalov O.I. and Chipenko G.V. Phase equilibria under high pressure in Al-Si, Al-Ge system // Proceedings of XI AIRAPT international conference 12-17 July 1987.-Kiev, 1989.-V.1.-P. 270-274.
6. Ponyatovsky E.G., Belash I.T. and Barkalov O.I. Pressure-induced amorphous phases // J. Non-Crystalline Solids. 1990.-V.117/118.-P. 679-687.
7. Barkalov O.I., Belash I.T. and Ponyatovsky E.G. Amorphization of the quenched high pressure phases in Zn-Sb and Cd-Sb systems // High Pressure Research. 1990.-V.4.-P. 390-392.
8. Баркалов О.И. Аморфизация и динамические свойства метастабильных фаз высокого давления в системах Al-Ge, Zn-Sb и Cd-Sb: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.-Черноголовка, 1990.-18с.

9. Belash I.T., Barkalov O.I., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G., Prager M. Inelastic neutron scattering in amorphous and crystalline phases of Zn-Sb and Cd-Sb systems produced by thermobaric treatments // Solid State Communications. 1991.-V. 78.-P. 331-334.
10. Ponyatovsky E.G. and Barkalov O.I. Thermobaric quenching – a new method for producing metastable states // Materials Science and Engineering A. 1991.-V. 133.-P. 726-729.
11. Ponyatovsky E.G. and Barkalov O.I. Pressure-induced amorphous phases (a Review) // Materials Science Reports. 1992.-V. 8.-P. 147-191.
12. Antonov V.E., Arakelyan A.E., Barkalov O.I., Gurov A.F., Ponyatovsky E.G., Rashupkin V.I. and Teplinsky V.M. Bulk amorphous Zn-Sb under normal and high pressures: phase transformations and relaxation phenomena // J. Alloys and Compounds. 1993.-V. 194.-P.279-285.
13. Barkalov O.I., Ponyatovsky E.G. and Antonov V.E. Solid state amorphization of the GaSb high pressure phase // J. Non-Crystalline Solids. 1993.-V. 156-158.-P. 544-546.
14. Barkalov O.I. Metal-semiconductor transition in bulk amorphous Zn-Sb alloy under high pressure // J. Non-Crystalline Solids. 1993.-V. 156-158.-P. 760-762.
15. Antonov V.E., Barkalov O.I. and Kolyubakin A.I. Electric properties of bulk amorphous semiconductor $Zn_{41}Sb_{59}$ // J. Non-Crystalline Solids. 1994.-V. 176.-P. 58-62.
16. Barkalov O.I., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G., Dahlborg U., Delaplane R. and Wannberg A. Neutron diffraction study of bulk amorphous $Zn_{41}Sb_{59}$ // J. Non-Crystalline Solids. 1994.-V. 176.-P. 263-270.
17. Aronin A.S., Barkalov O.I. and Ponyatovsky E.G. Transmission electron microscopy of $Zn_{41}Sb_{59}$ quenched high-pressure phase amorphized by solid-state reaction // J. Non-Crystalline Solids. 1995.-V. 189.-P. 138-140.

18. Antonov V.E., Barkalov O.I. and Ponyatovsky E.G. Crystal-to-amorphous phase transformation of the Ga-Sb high-pressure phase // J. Non-Crystalline Solids. 1995.-V. 192&193.-P. 443-446.
19. Barkalov O.I., Aronin A.S., Abrosimova G.E. and Ponyatovsky E.G. Formation and structural evolution of the bulk amorphous $Al_{32}Ge_{68}$ alloy on heating // J. Non-Crystalline Solids. 1996.-V. 202.-P. 266-271.
20. Barkalov O.I., Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Ponyatovsky, E.G., Dahlborg U., Dahlborg M. and Hannon A. Bulk amorphous Ga-Sb semiconductors prepared by thermobaric treatment: Formation and properties // Physica Status Solidi (b). 1996.-V. 198.-P. 491-496.
21. Antonov V.E., Barkalov O.I., Kolyubakin A.I. and Ponyatovsky E.G. ZnSb and GaSb bulk amorphous semiconductors: Transport properties. Physica Status Solidi (b). 1996.-V. 198.-P. 497-501.
22. Antonov V.E., Barkalov O.I., Ponyatovsky E.G. and Zavolovich S.A. Phase transformations of amorphous GaSb-Ge alloy at high pressures // High Pressure Research. 1997.-V. 15.-P. 201-220.
23. Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Kolesnikov A.I., Barkalov O.I., Antonov V.E., Ponyatovsky E.G. Bulk amorphous $Zn_{41}Sb_{59}$ and GaSb studied by neutron diffraction // Materials Science and Engineering A. 1997.-V. 226-228.-P. 448-452.
24. Kolesnikov A.I., Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Barkalov O.I., Ponyatovsky E.G., Howells W.S. and Harkunov A.I., Neutron diffraction study of bulk amorphous $Al_{32}Ge_{68}$ alloy // Phys. Rev.B. 1999.-V. 60.-P. 12681-12686.
25. Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U., Barkalov O.I., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G., Hannon A.C. Neutron scattering study of bulk amorphous GaSb // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999.-V. 244.-P. 250-259.

26. Баркалов О. И., Федотов В. К., Бескровный А. И., Петров М. Ю. Исследование твердофазной аморфизации фаз высокого давления в системах металл-полупроводник методами нейтронной и рентгеновской дифракции // Поверхность. 1999.-Т. 2.-С. 10-13.
27. Antonov V. E., Barkalov O. I., Fedotov V. K., Harkunov A.I., Kolyubakin A. I., Ponyatovsky E. G., Winzenick M. // Reversible phase transition between amorphous phases in the bulk Zn-Sb alloy under high pressures // Phys.Rev.B. 2000.-V.62.-No.5.-P. 3130-3135.
28. Antonov V.E., Barkalov O.I., Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U., Fedotov V.F., Harkunov A.I., Hansen T., Ponyatovsky E.G. and Winzenick M., Phase transformations of the amorphous Zn-Sb alloy under high pressures // High Pressure Research. 2000.-V. 17.-P. 261-272.
29. Kolesnikov A.I., Barkalov O.I., Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U., Howells W.S. and Ponyatovsky E.G. Neutron diffraction and reverse Monte Carlo study of bulk amorphous $(\text{GaSb})_{38}\text{Ge}_{24}$ alloy // Phys.Rev. B. 2000.-V.62.-P. 9372-9377.
30. Kolyubakin A.I., Antonov V.E., Barkalov O.I., Gurov A.F., Harkunov A.I. Transport properties of bulk amorphous semiconductor $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ // J.Non-Cryst. Solids. J.Non-Cryst. Solids. 2001.-V.289.-P. 30-36.

Литература

1. Buckel W., Hilsch R., Influence of low-temperature condensation on the electric resistance and superconductivity of various metals // Z. Physik. 1954.-V. 138.-P. 109-120.
2. Buckel W. Electrom diffraction photographs of thin metal layers // Z. Physik. 1954.-V. 138.-P. 136-150.
3. Klement Jr. W., Willens R. H., Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys // Nature. 1960.-V. 187.-No. 4740.-P. 869-870.
4. Oesterreicher H., Clinton H., Bittner H. Hydrides of lanthanum-nickel compounds // Mater. Res. Bull. 1976.-V. 11.-P. 1241-1247.
5. Diepen van A. M., Buschow K. H. J. Hydrogen in CeFe₂ and THFe₂ Solid State Commun. 1977.-V. 22.-P. 113-115.
6. Yeh X. L., Samwer and K. Johnson W. L. Formation of an amorphous metallic hydride by reaction of hydrogen with crystalline intermetallic compounds – a new method of synthesizing metallic glasses // Appl. Phys. Letters. 1983.-V.42-P. 242-245.
7. Schwarz R. B., Petrich R. R., Saw C. K. The synthesis of amorphous nickel-titanium alloy powders by mechanical alloying // J. Non-Cryst Solids. 1985.-V. 76.-No. 2-3.-P. 281-302.
8. Koch C. C., Cavin O. B., McKamey C. G., Scarborough J. O. Preparation of amorphous nickel-niobium (Ni₆₀Nb₄₀) by mechanical alloying // Appl. Phys. Letters. 1983.-V. 43.-P. 1017-1021.
9. Schwarz R. B., Johnson W. L. Formation of an Amorphous Alloy by Solid-State Reaction of the Pure Polycrystalline Metals // Phys. Rev. Letters. 1983.-V. 51.-No. 5.-P. 415–418.
10. Howe L. M., Ramville M. H. A study of irradiation behavior zirconium-aluminium (Zr₃Al) // J. Nucl. Mater. 1977.-V. 68. –P. 215-234.

-
11. Ponyatovsky E.G. and Barkalov O.I. Pressure-induced amorphous phases // *Materials Science Reports*. 1992.-V. 8.-P. 147-191.
 12. Johnson W.L. Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformations in metallic materials // *Progr. Mater. Sci.* 1986.-V. 30.-P. 81-134.
 13. Samwer K., Amorphization in solid metallic systems // *Phys. Reports*. 1988.-V. 161.-N. 1.-P. 1-41.
 14. Weaber A.W., Bakker H. Amorphization by ball milling. A review. // *Physica B*. 1988.-V. 153.-P. 93-135.
 15. McDonald T. R. R., Sard R., Gregory E. Retention of GaSb(II) at low temperatures and one atmosphere pressure // *J. Appl. Phys.* 1965.-V. 36.-P. 1498–1499.
 16. Миколайчук А. Г., Дутчак Я. И. Строение тонких пленок GaSb в аморфном состоянии // *Кристаллография*. 1964.-Т. 9. № 1.-С. 106-108.
 17. Brixner L. H. π -GMO: Another modification of $Gd_2(MoO_4)_3$ // *Mater. Res. Bull.* 1972.-V. 7.-P. 879-882.
 18. Belash I. T., Ponyatovsky E. G. Phase transformations in the Zn–Sb system at pressures up to 90 kbar // *High Temp.-High Pressures*. 1975.-V. 7.-P. 523-526.
 19. Belash I. T., Ponyatovsky E. G. Phase transformations in alloys of cadmium and zinc with antimony at high pressures. 3. The CdSb–ZnSb system. Electric properties of amorphous $Cd_xZn_{1-x}Sb$ compounds after high pressure // *High Temp. High Press.* 1977.-V. 9.-P. 651-655.
 20. Mishima O., Calvert L. D., Whalley E. “Melting ice” I at 77 K and 10 kbar a new method of making amorphous solids // *Nature*. 1984.-V. 310.-P. 393-395.
 21. Ghocnley J. A., Hochoudel C. J. Amorphous ice: density and reflectivity // *Science*. 1971.-V. 171.-No. 3966.-P. 62-64.
 22. Mishima O., Calvert L. D., Whalley E. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure // *Nature*. 1985.-V. 314.-P. 76-78.

-
23. Балагуров А.М., Баркалов О.И., Колесников А.И., Миронова Г.М., Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Федотов В.К. Нейтронографическое исследование фазовых превращений метастабильного льда высокого давления VIII // Письма в ЖЭТФ. 1991.-Т. 53.-Вып. 1.-С. 30-33.
 24. Корсунская И. А., Каменецкая Д. С., Аптекарь И. Л. Применение модели двух уровней к расчету фазовой $T-p$ диаграммы углерода. // ДАН СССР. 1972.-Т. 204.-№ 4.-С. 910-912.
 25. Thiel van M., Ree F. H. High-pressure liquid-liquid phase change in carbon // Phys. Rev. B. 1993.-V. 48.-No. 6.-P. 3591-3599.
 26. Glosli J. N., Ree F. H. Liquid-liquid phase transformation in carbon // Phys. Rev. Lett. 1999.-V.82.-No. 23.-P. 4659-4662.
 27. Аптекарь Л.И. Фазовый переход в некристаллических германии и кремнии // ДАН СССР. 1979.-Т. 249. № 5.-С. 1099-1103.
 28. Аптекарь И. Л., Понятовский Е. Г. К теории изоморфного превращения и критического перехода церия // ДАН СССР. 1967.-Т. 173. № 4.-С. 851-854.
 29. Аптекарь И.Л., Понятовский Е.Г. К теории изоморфизма церия. I. Равновесная фазовая $p-T$ диаграмма // ФММ. 1968.-Т. 25.-В. 5.-С. 777-786.
 30. Аптекарь И.Л., Понятовский Е.Г. К теории изоморфизма церия. II. Особенности некоторых физических свойств изоморфных фаз церия // ФММ. 1968.-Т. 25.-В. 6.-С. 1049-1057.
 31. Bundy F. P. ...// J. Chem. Phys. 1963.-V. 38.-No. 3.-P. 618-...
 32. Бражкин В.В., Волошин Р.Н., Попова С.В. Переход полупроводник-металл в расплаве Se при высоком давлении // Письма ЖЭТФ. 1989. -Т. 50.-В. 9.-С. 392-394.
 33. Brazhkin V. V., Voloshin R. N., Popova S. V., Umnov A.G. Nonmetal-metal transition in sulphur melt under high pressure // Phys. Lett. A. 1991.-V. 154.-No. 7, 8.-P. 413-415.
 34. Brazhkin V. V., Popova S. V., Voloshin R. N. High-pressure transformations in simple melts // High Press. Res. 1997.-V. 15.-P. 267-305.

-
35. Umnov A.G., Brazhkin V. V., Popova S. V., Voloshin R. N. Pressure-temperature diagram of liquid bismuth // *J. Phys: Condens. Matter*. 1992.-V. 4, 1427-1431.
 36. Umnov A.G., Brazhkin V. V. *High Temp.-High pressures*, **25**, 221 (1993).
 37. Richet P. Superheating, melting and vitrification through decompression of high-pressure minerals // *Nature*. 1988.-V. 331.-P. 56-58.
 38. Meade C. Hemley R. J., Mao H. K. High pressure X-ray diffraction of SiO₂ glass // *Phys. Rev. Lett.* 1992.-V. 69.-No. 9.-P. 1387-1390.
 39. Smith K.H., Shero E. Chizmeshya A., Wolf G. H., The equation of state of polyamorphic germania glass: A two-domain description of viscoelastic response. // *J. Chem. Phys.* 1995.-V. 102.-No. 17.-P. 6851-6857.
 40. Richet P., Gillet P. Pressure-induced amorphization of minerals: a review // *Eur. J. Mineral.* 1997.-V. 9.-P. 907-933.
 41. Ruoff A. L., Ting L. Phase transitions in III-V compounds to megabar pressures // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1995.-V. 25.-P. 249-271.
 42. Sharma S. M., Sikka S. K. Pressure induced amorphization of materials // *Progr. Mater. Sci.* 1996.-V. 40.-P. 1-77.
 43. Синтетические сверхтвердые материалы, 3 т. - Т.1. Синтез сверхтвердых материалов // Под ред. Н.В. Новикова и др. Киев, Наукова думка. 1986. - 280с.
 44. Pistorlus C.W.F.T. Phase relations and structures of solids at high pressures. // *Progr.Sol.State Chem.* 1976.-V.11.-P.1-151.
 45. Циклис Д. С. Техника высоких давлений при высоких и сверхвысоких давлениях. М. Химия. 1976. -432с.
 46. Антонов В.Е. Свойства фаз высокого давления в системах металл–водород. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.–мат. наук. Черногловка. 1984. 318 с.
 47. Decker D.L., Jorgensen J.D., Young R.W. Press calibration at elevated temperatures. // *High Temp.-High Pressures*. 1975.-V.7.-No. 3.-P.331-340.

-
48. Ивахненко С.А., Понятовский Е.Г. О полиморфизме сурьмы при высоких давлениях. // ФММ. 1979.-Т.47. №9.-С.1314-1316.
 49. Антонова Т.Е., Белаш И.Т. Квазигидростатическая ячейка высокого давления с малыми градиентами температуры. // Физ. техн. высоких давлений. 1981. №5. С.85-88.
 50. Ивахненко С. А. Изучение фазовых превращений в некоторых бинарных системах при давлениях до 80 кбар. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Черноголовка. 1980. -19с.
 51. Дегтярева В.Ф., Ивахненко С.А., Понятовский Е.Г. Кристаллическая структура и сверхпроводимость сплавов Pb-Bi после воздействия высокого давления. // ФТТ. 1978.-Т.20. №2.-С.412-417.
 52. Бойко А.А., Дегтярева В.Ф., Рабинькин А.Г. Рентгенографическое исследование метастабильных фаз в сплавах. // Пробл. техн. электродинамики. 1972.-Т.4. №2.-С.226-227.
 53. Баркалов И.М., Гольданский В.И., Рапопорт В.Б. Калориметрическое исследование кинетики радиационной полимеризации. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. №8. С.1368-1370.
 54. Каплан А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В. И. Калориметрическое исследование радиационной полимеризации в твердой фазе. // Химия высоких энергий. 1969,-Т.3. №5.-С.460-461.
 55. Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. Исследование полимеризации в твердых и вязких средах калориметрическим методом. // Высокомолек. соединения. 1980.-Т.22. №4.-С.723-737.
 56. Gray A. A simple generalized theory for the dynamic thermal measurements. // Analytical Calorimetry. –1968.- Vol. 1.
 57. O’Neil M. Measurement of specific heat function by DSC. // Analyt. Chem. 1966.-Vol. 38, No. 10.

-
58. Pohl H., Prager M. Rechnergesteuertes Neutronenspektrometer SV 22 // Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Julich. 1982.-No. 2. Oktober. S. 176.
- 59.-Sears V.P. Thermal neutron scattering lengths and. cross sections for condensed-matter research. // Chalk River. Ontario, Canada KOJ 170. June. - 1984. AECL-8490.
- 60.-Delaplane R.G., Gronros M., Karlsson L-E., Wannberg A., Dahlborg U., in: Progress Report from The Studsvik Neutron Research Laboratory 1990-91, S-61182 Nykoping, Sweden, ed. U. Dahlborg, I. Ebbsjo and B. Holmqvist (Uppsala, 1992) p. 16.
- 61.-Howells W.S., A Diffractometer for Liquid and Amorphous Materials at the SNS', RAL Report RAL-80-017 (1980).
- 62.-Soper K., Howells W.S., Hannon A.C. ATLAS - Analysis of Time-of-Flight Diffraction Data from Liquid and Amorphous Samples, RAL Report RAL-89-046. (1989).
- 63.-Hannon A.C., Howells W.S., Soper A.K. ATLAS: A Suite of Programs for the Analysis of Time-of-flight Neutron Diffraction Data from Liquid and Amorphous Samples, in: Neutron Scattering Data Analysis 1990, ed. M.W. Johnson, IOP Conf. Series. 1990.-V. 107.-P. 193.
- 64.-Otto J. W. A facility for high-pressure X-ray diffraction at HASYLAB. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 1997.-V. 384.-P. 552-557.
65. Mao H.K., Bell P.M., Shaner J.W., Steinberg D.J., Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R_1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. J. Appl. Phys. 1978.-V. 49.-No. 6.-P. 3276-3283.
66. Hovestereydt E., Parthe E., Benedeict U., EUR 10874 – ENDIX – A computer program to simulate energy dispersive X-ray and synchrotron powder diffraction diagrams. Luxemburg: Office for official publications of the European Communities 1987, 52 p.

-
67. Buras B., Gerward L., Application of X-ray energy-dispersive diffraction for characterization of materials under high pressure. // Prog. Crystal Growth and Charact. 1989.-V. 18,-P. 93-138.
 68. Ponyatovskii E. G., Belash I. T. Phase transformations in alloys of cadmium and zinc antimony at high pressures. 2. The Zn–Sb system // High Temperatures–High Pressures. 1977.-V. 9.- N 6.-P. 645–650.
 69. Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г., Рашупкин В. И. Новые промежуточные фазы и аморфное состояние в сплавах Cd–Sb и Zn–Sb после воздействия высоких давлений // ФТТ, 1987, т. 29, №° 6, с. 1788-1793.
 70. Belash I. T., Ponyatovskii E. G. Phase transformations in alloys of cadmium and zinc antimony at high pressures. 3. The CdSb–ZnSb system. Electric properties of amorphous $Cd_xZn_{1-x}Sb$ compounds after high pressure treatment // High Temperatures–High Pressures. 1977.-V. 9.- N 6.-P. 651–655.
 71. Белаш И.Т., Понятовский Е.Г. Свойства фаз высокого давления в системах металл-водород // УФН. 1982.-Т. 137.-№ 4.-С. 663-705.
 72. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Металлургия. 1962, с. 1483.
 73. Баркалов О.И., Белаш И.Т., Большаков А.И., Понятовский Е.Г. Калориметрическое исследование аморфизации и последующей кристаллизации фазы высокого давления в системе Zn-Sb // ФТТ. 1988.-Т. 30. -Вып. 9.-С. 2724-2727.
 74. Barkalov O.I., Belash I.T. and Ponyatovsky E.G. Amorphization of the quenched high pressure phases in Zn-Sb and Cd-Sb systems // High Pressure Research. 1990.-V.4.-P. 390-392.
 75. Antonov V.E., Arakelyan A.E., Barkalov O.I., Gurov A.F., Ponyatovsky E.G., Rashupkin V.I., Teplinsky V.M. Bulk amorphous Zn-Sb under normal and high pressures: phase transformations and relaxation phenomena // J. Alloys and Compounds. 1993.-V. 194.-P.279-285.

-
76. Баркалов О.И., Белаш И.Т., Гантмахер В.Ф., Понятовский Е.Г., Теплинский В.М. Переход металл-диэлектрик при аморфизации метастабильной фазы в системе Zn-Sb // Письма в ЖЭТФ. 1988.-Т. 48.-Вып. 10.-С. 561-564.
 77. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction // Rev. Mod. Phys. 1973.-V. 45.-N. 4.-P. 574-588.
 78. Abeles B., Sheng P., Coutts M.D., Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films // Adv. Phys. 1975.-V. 24.-No. 3.-P. 407-461.
 79. Chui T., Deutscher G., Liwienfebl P., McLean W.L. Conduction in granular aluminum near the metal-insulator transition // Phys. Rev. B. 1981.-V. 23.-N. 11.-P. 6172–6175.
 80. Deutscher G., Palevski A; Rosenbaum R. In: Localization, interaction and transport phenomena, Eds. Bergmann G., Bruynseraede K. Springer Series in Solid-State Sciences, 61. Spinger, 1985, p. 108.
 81. Морозов Ю.Г., Науменко И.Г., Петинов В.И. Токовое состояние в ансамбле малых сверхпроводящих частиц // ФНТ. 1976.-Т.2.-В. 8.-С. 987-996.
 82. Almin K.E. The crystal structure of CdSb and ZnSb // Acta Chem. Scandinavica. 1948.-V. 2.-P. 400-407.
 83. Келоглу Ю. П., Федорко А. С. Рентгеноструктурный анализ сплавов системы ZnSb – CdSb // ЖСХ. 1964.-Т. 5.-№ 2.-С. 236-241.
 84. Belash I.T., Ponyatovskii E.G. Phase diagram of CdSb semiconductive compound to 80 kbar // High Temp. -High Pressures. 1974.-V. 6.-P. 241-244.
 85. Aptekar I.L., Belash I.T., Ponyatovskii E.G., Phase transformations in alloys of cadmium and zinc antimony at high pressures. 1. The Cd–Sb system // High Temperatures–High Pressures. 1977.-V. 9.-N 6.-P. 641–644.
 86. Barkalov O.I., Belash I.T., Gurov A.F. Thermally activated amorphization of the quenched high-pressure phase in the Cd-Sb system // Physica Status Solidi (a). 1989.-V. 115.-P. K19-K22.

-
87. Pearson W.B. Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys.- Oxford: Pergamon Press, 1964. 1044p.
 88. Phillips W.A. Thermal expansion of glasses // Amorphous Solids - Low Temperature Properties. Topics in current physics. Vol. 24. Berlin: Springer, 1981. -167p.-P. 53-64.
 89. Ackerman R., May D., Potter R.C., Anderson A.C. Glassy behavior of crystalline solids at low temperatures. // Phys. Rev. B. 1981.-V.23.-No.8.-P. 3886-3893.
 90. De Joreo J.J., Kanaak W., Meissner M., Pohl R.O. Low temperature properties of crystalline $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$: A model glass. // Phys.Rev. B. 1986.-V.34.-No. 12. P.8828-8842.
 91. Оскотский В.С. Об измерении функции распределения фононов с помощью когерентного рассеяния медленных нейтронов на поликристаллах в телесный угол. // ФТТ. 1967.-Т.9.-№ 2.-С.550-558.
 92. Buchenau U. ILL Workshop on Dynamics of Disordered Materials. Grenoble, Sept. 26-28, 1988.
 93. Sheweiss B.P., Renker B., Schneider B., Reichardt W. in: Superconductivity of *d*- and *f*-band metals. NY-L., 1976. -426p.
 94. Suck J.-B., Rudin H. in: Glassy Metals (eds. H.Beck, H.J.Guntherodt). Berlin, Springer. 1983. -317p.
 95. Winterling G. Very low frequency raman scattering in vitreous silica. // Phys.Rev. B. 1975. V.12. No.6. P.2432-2440.
 96. Nemanich R.J. Low-frequency inelastic light scattering from chalcogenide glasses and alloys. // Phys.Rev. B. 1977.-V. 16.-No. 4.-P.1655-1674.
 97. Карпов В.Г., Паршин Д.А. Плотность состояний системы ангармонических осцилляторов в стеклах. // Письма в ЖЭТФ. 1963.-Т.38. №11.-С.536-544.
 98. Карпов В.Г., Клиnger М.М., Игнатьев Ф.Н. Теория низкотемпературных аномалий тепловых свойств аморфных структур. // ЖЭТФ. 1983. Т.84. №2. С.760-775.

-
99. Plakida N.M., Stamenkovic S., Vujicic G.M. The model description of neutron scattering by quasilocal vibrations and phonons in glasses. // *Phys.stat.sol.(b)*. 1987.-V.144.-No.2.-P. 537-542.
100. Maleev S.Y. Inelastic scattering of neutrons from two levels systems in glasses. // *J.Phys. C*. 1986.-V.19.-No.11.-P.1657-1664.
101. Barkalov O.I., Ponyatovsky E.G., Antonov V.E. Solid state amorphization of the GaSb high pressure phase // *J. Non-Crystalline Solids*. 1993.-V. 156-158.-P. 544-546.
102. Дегтярева В.Ф., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г., Ращупкин В.И. Переход в аморфное состояние кристаллической фазы высокого давления GaSb // *ФТТ*. 1990.-Т. 32-№ 5.-С. 1429–1432.
103. Antonov V.E., Barkalov O.I., Ponyatovsky E.G. Crystal-to-amorphous phase transformation of the Ga-Sb high-pressure phase // *J. Non-Crystalline Solids*. 1995.-V. 192&193.-P. 443-446.
104. Aleksandrova M.M., Blank V.D., Larchev V.I., Popova S.V., Skrotskya G.G. Transition temperature and heat of crystallization of amorphous bulk gallium antimonide obtained by rapid quenching from the melt at high pressure // *Phys. Stat. Sol (A)*. 1985.-V. 91.-P. K5-K8.
105. Aleksandrova M.M., Blank V.D., Golobkov A.E., Konyaev Yu. S., Zerr A.Yu., Estrin E.I. Amorphization of gallium antimonide under the conditions of shear transformation under high pressure // *Phys. Stat. Sol (A)*. 1988.-V. 104.-P. K29-K32.
106. Barkalov O.I., Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Ponyatovsky, E.G., Dahlborg U., Dahlborg M., Hannon A. Bulk amorphous Ga-Sb semiconductors prepared by thermobaric treatment: Formation and properties // *Physica Status Solidi (B)*. 1996.-V. 198.-P. 491-496.
107. Гантмахер В.Ф., Зверев В.Н., Теплинский В.М., Цыдынжапов Г.Э., Баркалов О.И. Аномальный сверхпроводящий отклик и безактивационное

-
- туннелирование в высокорезистивных метастабильных состояниях GaSb // ЖЭТФ. 1993.-Т.104.-Вып. 3. –С. 3217-3231.
108. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М.: Металлургия, 1988. 250 с.
109. M. B. Panish. The pseudobinary system Ge-GaAs, J. Electrochem. Soc; 113, 626 (1966).
110. Ishihara K. N., Shingu P. H., Matsueda H., Furuhashi Y. Non-equilibrium solid solution formation of (III-V)-IV semiconductors // Suppl. to Trans. JIM. 1988.- V. 29.-P. 249-252. Proceedings of JIMIS-5: Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys. March 14 – 17, 1988.
111. Antonov V.E., Barkalov O.I., Ponyatovsky E.G., Zavolovich S.A. Phase transformations of amorphous GaSb-Ge alloy at high pressures // High Pressure Research. 1997.-V. 15.-P. 201-220.
112. Olijnik H., Sikka S. K., Holzappel W. B. Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa // Phys. Lett. 1984.-V. 103A.-P. 137–140.
113. Sidorov V. A., Brazhkin V. V., Khvostantsev L. G., Lyapin A. G., Sapelkin A. V., Tsiok O. B. Nature of semiconductor-to-metal transition and volume properties of bulk tetrahedral amorphous GaSb and GaSb-Ge semiconductors under high pressure // Phys. Rev. Lett. 1994.-V. 73.-N. 24.-P. 3262–3265.
114. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Popova S. V. Kalyaeva N. V. Preparation of a new class of semiconductors: bulk amorphous tetrahedral solid solutions $Ge_{1-x}(GaSb)_x$, // J. Mater. Sci., 1995.-V. 30.-P. 443-446.
115. Бражкин В. В., Демишев С. В., Косичкин Ю. В., Лунц Д.Г., Ляпин А.Г. Попова С. В., Случанко Н.Е., Фролов С. В. Аномалии структурных и электрофизических характеристик аморфного полупроводника a -GaSb:Ge // ЖЭТФ. 1993.-Т. 104.-№ 3(9).-С. 3126-3149.
116. Koster U. Metastabile Phasen in extrem schnell erstarrten Aluminium-Germanium-Legierungen // Z. Metallkd. 1972. –Bd. 63. H. 8.-S. 472–479.

-
117. Kaufman M.J., Praser H.L. Characterization of metastable crystalline phases in the Al-Ge alloy system // *Acta Metall.* 1985.-V. 33. N 2.-P. 191–203.
118. Ojha S.N. Undercooling and metastable phase formation in Al-Ge alloys // *Z. Metallkd.* 1991.-V.82. No. 1.-P. 41.-47.
119. Laoui T., Kaufman M.J. Nonequilibrium behavior in the Al-Ge alloy system: Insights into the metastable phase diagram // *Metal. Trans. A.* 1991.-V. 22A.-No. 9.-P. 2141-2152.
120. Deutscher G., Lereah Y. Phase separation by coupled single –crystal growth and polycrystalline fingering in Al-Ge: Experiment // *Phys. Rev. Lett.* 1988.-V. 60. N 15.-P. 1510–1513.
121. Inoue A., Bizen Y., Kimura H.M., Masumoto T., Sakamoto M. Compositional range, thermal stability, hardness and electrical resistivity of amorphous alloys in Al-Si (or Ge) – transition metal systems // *J. Mater. Sci.* 1988.-V. 23.-P. 3640-3647.
122. Баркалов О.И. Аморфизация и динамические свойства метастабильных фаз высокого давления в системах Al-Ge, Zn-Sb и Cd-Sb: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.-Черноголовка, 1990.-18с.
123. Barkalov O.I., Chipenko G.V. Phase equilibria under high pressure in Al-Si, Al-Ge system // *Proceedings of XI AIRAPT international conference 12-17 July 1987.-Kiev, 1989.-V.1.-P. 270-274.*
124. Баркалов О.И. Аморфизация и динамические свойства метастабильных фаз высокого давления в системах Al-Ge, Zn-Sb и Cd-Sb. диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.-Черноголовка, 1990. 156 с.
125. Barkalov O.I., Teplinsky V.M. and Gurov A.F. Solid state amorphization of quenched high pressure phase in Al-Ge system // *High Pressure Research.* 1992.-V. 9.-P. 173-175.

-
126. Ramachandrarao P., Scott M.G., Chadwick G.A. Constitution of rapidly solidified Aluminium–Germanium alloys // *Philos.Mag.* 1972.-V. 25. -P. 961–982.
 127. Cargill III G.S. Structure of metallic glasses // *Solid State Physics* / ed. H. Ehrenrich, F. Seitz and D. Turnbull.-New York: Academic Press, 1975.- V. 30. - P. 227-320.
 128. Winters R.R., Garg A., Hammack W.S. High-resolution transmission electron microscopy of pressure-amorphized *alpha*-quartz // *Phys. Rev. Lett.* 1992.-V. 69.-N. 26.-P. 3751-3753.
 129. Barkalov O.I., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G., Dahlborg U., Delaplane R., Wannberg A. Neutron diffraction study of bulk amorphous $Zn_{41}Sb_{59}$ // *J. Non-Crystalline Solids.* 1994.-V. 176.-P. 263-270.
 130. Fukamachi M., Hoshimoto K., Yoshida H. Structure of amorphous $Pd_{60}Ni_{20}Si_{20}$ alloy // *Scripta Metall.* 1979.-V. 13.-No. 9.-P. 807-811.
 131. Wagner C.N.J. Diffraction analysis of metallic, semiconductor and inorganic glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1980.-V. 42.-No. 1-3.-P. 3-22.
 132. Shevchik N.J., Paul W. The structure of tetrahedrally coordinated amorphous semiconductors // *J. Non-Cryst. Solids.* 1973/1974.-V. 13-P. 1-12.
 133. McGreevy R.L., Howe M.A. RMC: Modeling disordered structures // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1992.-V. 22.-P. 217-242.
 134. Rehn L.E., Okamoto P.R., Pearson J., Bhadra R. Grimsditch M. Solid-State Amorphization of Zr_3Al : Evidence of an Elastic Instability and First-Order Phase Transformation // *Phys. Rev. Lett.* 1987.-V. 59.-N. 26.-P. 2987–2990.
 135. Grimsditch M., Gray K.E., Bhadra R., Kampwirth R.T., Rehn L.E. Brillouin scattering study of lattice-stiffness changes due to ion irradiation: Dramatic softening in Nb_3Ir // *Phys. Rev. B.* 1987.-V. 35.-N. 2.-P. 883–885.
 136. Meng W.J., Faber J. Jr., Okamoto P.R., Rehn L.E., Kestel B.J., Hittennan R.L. Neutron diffraction and transmission electron microscopy study of hydrogen-

-
- induced phase transformations in Zr_3Al // J. Appl. Phys. 1990.-V. 67.-N. 3.
-P. 1312-1319.
137. Veprek S., Iqbal Z., Sarrot F.-A. A thermodynamic criterion of the crystalline-to-amorphous transition in silicon // Philos. Mag. B. 1982.-V.45.-No. 1.-P. 137-145.
138. V.F.Sears. "Thermal-neutron scattering lengths and cross sections for condensed-matter research". Chalk River, Ontario, Canada KOJ 1JO, June, 1984, AECL-8490.
139. W.I.F.David, M.W.Johnson, K.J.Knowles, C.M.Moreton-Smith, G.D.Crosbie, E.P.Campbell, S.P.Graham and J.S.Lyall (1986) Rutherford Appleton Laboratory RAL-86-102.
140. Etherington G., Wright A.C., Wenzel J.T., Dore J.C., Clarke J.H., Sinclair R.N. A neutron diffraction study of the structure of evaporated amorphous germanium // J. Non-Cryst. Solids. 1982.-V. 48.-P. 265-289.
141. Ponyatovskii E.G., Degtyareva V.F. Specific features of T-C-P diagrams for binary systems of B-elements // High Pres. Research. 1989.-V. 1.-P. 163-184.
142. Svab E., Kroo N., Ishmaev S.N., Sadikov I.P., Chernyshov A.A. High resolution neutron diffraction study on $Fe_{81}B_{19}$ metallic glass // Sol. State Commun. 1982.-V. 44.-No. 8. -P. 1151-1155.
143. Kugler S., Pusztai L., Rosta L., Chieux P., Bellissent R. Structure of evaporated pure amorphous silicon: Neutron-diffraction and reverse Monte Carlo investigations // Phys. Rev. B. 1993.-V. 48.-N. 10.-P. 7685-7688.
144. Gilkes K.W.R., Gaskell P.H., Robertson J. Comparison of neutron-scattering data for tetrahedral amorphous carbon with structural models // Phys. Rev. B. 1995.-V. 51.-N. 18.-P. 12303-12312.
145. Gereben O., Pusztai L. Structure of amorphous semiconductors: Reverse Monte Carlo studies on *a*-C, *a*-Si, and *a*-Ge // Phys. Rev. B. 1994.-V. 50.-N. 19.-P. 14136-14143.

-
146. Soper A.K., Howells W.S., Hannon A.C. *ATLAS* Analysis of time-of-flight diffraction data from liquid and amorphous samples (Rutherford-Appleton Laboratory, UK, 1989).
 147. Sears V.F...// Neutron News. 1992.-V. 3.-P. 29-...
 148. Ashcroft N.W., Langreth D.C. Structure of Binary Liquid Mixtures. II. Resistivity of Alloys and the Ion-Ion Interaction // Phys. Rev. 1967.-V. 159.-N. 3.-P. 500-510.
 149. Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U., Barkalov O.I., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G. Small-angle neutron scattering study of amorphous GaSb // Journal of Non-Crystalline Solids. 2002. *in press*.
 150. Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U., Barkalov O.I., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G., Hannon A.C. Neutron scattering study of bulk amorphous GaSb // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999.-V. 244.-P. 250-259.
 151. McGreevy R.L., Pustai L. ...// Mol. Simul. 1988.-V. 1.-P. 359-...
 152. Keen D.A., McGreevy R.L. Structural modeling of glasses using reverse Monte Carlo simulation // Nature (London). 1990.-V. 344.-P. 423-425.
 153. Hoppe U., Walter G., Barz A., Stachel D., Hannon A.C. The P–O lengths in vitreous P₂O₅ probed by neutron diffraction with high real-space resolution // J. Phys.: Condens. Matter. 1998.-V. 10.-No. 2.-P. 261-270.
 154. Sapelkin A.V., Bayliss S.C., Lyapin A.G., Brazhkin V.V., Dent A.J. Structure of bulk amorphous GaSb: A temperature-dependent EXAFS study // Phys. Rev. B. 1997.-V. 56.-N. 18.-P. 11531-11535.
 155. Weir S.T., Vohra Y.K., Ruoff L.A. Phase transitions in GaSb to 110 GPa (1.1 Mbar) // Phys. Rev. B. 1987.-V. 36.-N. 8.-P. 4543–4546.
 156. San Miguel A., Polian A., Itié J.P. Structural investigation of the zincblend- β tin transition for GaSb by in situ X-ray absorption spectroscopy // High Press. Res. 1992.-V. 10.-No. 1-2.-P. 416-419.
 157. McMahon M.I., Nelmes R.J., Wright N.G., Allen D.R. Structure of GaSb to 35 GPa // Phys. Rev. B. 1994.-V. 50.-N. 17.-P. 13047–13050.

-
158. Баркалов О.И., Белаш И.Т., Дегтярева В.Ф., Понятовский Е.Г. Кристаллическое и аморфное состояния сплавов Al-Ge после приложения высокого давления // ФТТ. 1987.-Т. 29.-Вып. 7.-С. 1975-1978.
159. Yvon P.J., Schwarz R.B., Schiferi D., Johnson W.L. Covalent and liquid-like phases in Al-Ge alloys // Philos. Mag. Lett. 1995.-V. 72.-N 3-P. 167-174.
160. Walters J.K., Newport R.J. Reverse Monte Carlo modeling of amorphous germanium // Phys. Rev. B. 1996.-V. 53.-N. 5.-P. 2405-2410.
161. Walters J.K., Gilkes K.W.R., Wicks J.D., Newport R.J. Progress in modeling the chemical bonding in tetrahedral amorphous carbon // Phys. Rev. B. 1998.-V/ 58.-N. 13.-P. 8267-8276.
162. O'Malley B., Snook I., McCulloch D. Reverse Monte Carlo analysis of the structure of glassy carbon using electron-microscopy data // Phys. Rev. B. 1998.-V. 57.-N. 22.-P. 14148-14157.
163. McGreevy R.L. RMC - progress, problems and prospects // Nucl. Instrum. and Methods A. 1995.-V. 354.-No. 1.-P. 1-16.
164. Petkov V., Yunchov G. ...// J. Phys.: Condens. Matter. 1994.-V. 6.-P. 10885-...
165. Degtyareva V.F., Porsch F., E.G. Ponyatovskii E.G., Holzapfel W.B. Structural investigations of the amorphous alloy Al₃₀Ge₇₀ under high pressure // Phys. Rev. B. 1996.-V. 53.-N. 13.-P. 8337-8339.
166. Barkalov O.I., Schiwiek A., Holzapfel W.B., in *HASYLAB* annual report 1998, edited by W. Laasch, G. Materlik, J.R. Schneider, H. Schulte-Schrepping (Hamburg, 1998), Part I, p. 689.
- 167 Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: 2е изд. в 2 т. Пер. с англ. -М. Мир, 1982.-658 с.
- 168 Демишев С.В., Косичкин Ю. В., Лунц Д. Г., Ляпин А. Г., Случанко Н. Е., Шарамберян М. С. Переход металл-изолятор в аморфном атомониде галлия. // ЖЭТФ. 1991.-Т. 100.-В. 2(8).-С. 707-724.
- 169 Бражкин В.В., Демишев С.В., Косичкин Ю. В., Лунц Д. Г., Ляпин А. Г., Попова С. В., Случанко Н. Е., Фролов С. В. Аномалии структурных и

-
- электрофизических характеристик аморфного полупроводника a -GaSb:Ge. // ЖЭТФ. 1993.-Т. 104.-В. 3(9).-С. 3126-3149.
- 170 Antonov V.E., Barkalov O.I., Kolyubakin A.I. Electric properties of bulk amorphous semiconductor $Zn_{41}Sb_{59}$ // J. Non-Crystalline Solids. 1994.-V. 176.-P. 58-62.
- 171 Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с нем. - М. Мир, 1986.- 558 с.
- 172 Нагельс П. Электронные явления переноса в аморфных полупроводниках // Аморфные полупроводники: ред. М. Бродски: Пер. с англ. - М. Мир, 1982.- 419 с.-С. 146-200.
- 173 Komiyo H., Masutomo K., Fan H.Y. Optical and Electrical Properties and Energy Band Structure of ZnSb // Phys. Rev. 1964.-V. 133.-N. 6A.-P. A1679–A1684.
- 174 Fritzsche H. A general expression for the thermoelectric power // Solid State Commun. 1971.-V. 9.-No. 21.-P. 1813-1815.
- 175 Moliton A., Ratier B. ...// Ann. Phys. (Paris). 1991.-V. 16.-P. 305-...
- 176 Antonov V.E., Barkalov O.I., Kolyubakin A.I., Ponyatovsky E.G. ZnSb and GaSb bulk amorphous semiconductors: Transport properties. Physica Status Solidi (B). 1996.-V. 198.-P. 497-501.
- 177 Kolyubakin A.I., Antonov V.E., Barkalov O.I., Gurov A.F., Harkunov A.I. Transport properties of bulk amorphous semiconductor $Al_{32}Ge_{68}$ // J.Non-Cryst. Solids. 2001.-V. 289.-P. 30-36.
178. Barkalov O.I. Metal-semiconductor transition in bulk amorphous Zn-Sb alloy under high pressure // J. Non-Crystalline Solids. 1993.-V. 156-158.-P. 760-762.
179. Берман И. В., Брандт Н. Б. Переход диэлектрик-металл и сверхпроводимость в разупорядоченных веществах. Обзор. // ФНТ. 1990. - Т. 16. № 10.-С. 1227-1255.
180. Ponyatovsky E.G., Belash I.T. and Barkalov O.I. Pressure-induced amorphous phases // J. Non-Crystalline Solids. 1990.-V.117/118.-P. 679-687.

-
181. Дегтярева В. Ф., Бдикин И. К., Хасанов С. С. Кристаллическое и аморфное состояния в сплавах Zn–Sb и Cd–Sb при высоком давлении // ФТТ. 1997.-Т. 39. № 9.-С. 1509-1512.
182. Понятовский Е. Г., Сеницын В. В., Позднякова Т. А. Вторая критическая точка и низкотемпературные аномалии физических свойств воды // Письма ЖЭТФ. 1994.-Т. 60.-В. 5.-С. 352-356.
183. Ponyatovsky. E. G., Pozdnyakova T. A. The *T-P* phase diagrams of amorphous GaSb, InSb and InAs // J. Non-Cryst. Solids. 1995.-V. 188.-P. 153-160.
184. Antonov V. E., Barkalov O. I., Fedotov V. K., Harkunov A.I., Kolyubakin A. I., Ponyatovsky E. G., Winzenick M. // Reversible phase transition between amorphous phases in the bulk Zn-Sb alloy under high pressures // Phys.Rev.B. 2000.-V.62.-No.5.-P. 3130-3135.
185. Antonov V.E., Barkalov O.I., Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U., Fedotov V.F., Harkunov A.I., Hansen T., Ponyatovsky E.G. and Winzenick M., Phase transformations of the amorphous Zn-Sb alloy under high pressures // High Pressure Research. 2000.-V. 17.-P. 261-272.
186. Koester L., Rauch H., Seymann E. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1991. –V. 49.-P. 65-...
187. Shimomura O., Minomura S., Sakai N., Asaumi K., Tamura K., Fukushima J. Endo H. Pressure-induced semiconductor-metal transitions in amorphous Si and Ge. // Phil. Mag. 1974.-V. 29.-No. 3.-P. 547-558.
188. Tamura K., Mushiage M., Endo H. Semiconductor-metal transition and structural modification in amorphous Se-Te mixtures under high pressure // in: Solid State Physics under Pressure. ed. S. Minomura. -Tokyo: KTK Scientific Publishers,-1985.-P. 291-?.
189. Asaumi K., Shimomura O., Minomura S. Pressure-induced structural transformations in amorphous InSb // J. Phys. Soc. Japan. 1976/-V. 41.-No. 5. -P. 1630-1635.

-
190. Sidorov V. A., Brazhkin V. V., Khvostantsev L. G., Lyapin A. G., Sapelkin A. V., Tsiok O. B. Nature of semiconductor-to-metal transition and volume properties of bulk tetrahedral amorphous GaSb and GaSb-Ge semiconductors under high pressure // *Phys. Rev. Lett.* 1994.-V. 73.-N. 24. -P. 3262-3265.
191. Antonov V.E., Barkalov O.I., Ponyatovsky E.G., Zavolovich S.A. Phase transformations of amorphous GaSb-Ge alloy at high pressures // *High Pressure Research.* 1997.-V. 15.-P. 201-220.
192. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Popova S. V. Kalyaeva N. V. Preparation of a new class of semiconductors: bulk amorphous tetrahedral solid solutions $\text{Ge}_{1-x}(\text{GaSb})_x$, // *J. Mater. Sci.*, 1995.-V. 30.-P. 443-446.
193. Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г. Фазы высокого давления в сплавах В-элементов–новый тип электронных фаз. // *ФТТ.* 1982.-Т. 24.№ 9.-С. 2672-2681.
194. B. K. Chakraverty. On the excess entropy of fusion of semiconducting and semimetallic elements // *J. Phys. Chem. Solids.* 1969.-V. 30.-No. 2.-P. 454-457.
195. Регель А. Р., Глазов В. М. Структурные дефекты в расплавах полупроводников // *ФТП.* 1983.-Т. 17. № 10.-С. 1729-1747.
- 196 Понятовский Е. Г. Псевдокритическая точка на кривой плавления метастабильной фазы // *Письма ЖЭТФ.* 1997.-Т. 66. –В. 4.-С. 260-262.
197. Vaidya S. N. Theory of melting. I. Energy balance principle // *Phys. Stat. Sol.* (a). 1984.-V. 86. 565-571.
198. Vaidya S. N. Theory of melting. II. Relaxation model // *Phys. Stat. Sol.* (a). 1985.-V. 87. 181-186.
199. Vaidya S. N. Theory of melting. III. Nature of the molten glasses // *Phys. Stat. Sol.* (a). 1985.-V. 91. 37-43.