

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ГОУ ВПО ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

*А.Л.Петров, А.А.Гаврилюк, С.М.Зубрицкий*

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ  
ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Учебное пособие

Иркутск 2004

УДК 539.213.2

Печатается по решению редакционно-издательского  
совета Иркутского государственного университета

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор Л.А.Щербаченко, кафедра общей физики Иркутского госуниверситета, к.ф.-м.н, доцент кафедры физики ИГПУ А.Е. Гафнер.

А.Л.Петров, А.А.Гаврилюк, С.М.Зубрицкий. Структура и свойства  
неупорядоченных твердых тел.

Рассматриваются физические основы строения и свойств некристаллических твердых тел. Помимо теоретического материала, в котором описаны основные фундаментальные свойства стеклообразного состояния вещества, в учебном пособии дается информация о наиболее применимых в технике аморфных материалах и их преимущество перед кристаллическими аналогами.

Предназначено для студентов старших курсов физического факультета университета.

Библиогр. 7 назв. Ил. 13.

©Петров А.Л., Гаврилюк А.А., Зубрицкий С.М., 2004.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. АМОΡФНОЕ СОСТОЯНИЕ .....	5
1.1. Природа аморфного состояния.....	5
1.2. Общие закономерности аморфизации и кристаллизации.....	6
1.3. Термодинамика аморфного состояния .....	13
1.4. Различие между аморфным и стеклообразным состояниями .....	17
1.5. Особенности структуры аморфных веществ .....	18
2. АМОΡФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ .....	24
2.1. Классификация аморфных металлических сплавов .....	25
2.2. Способы получения АМС .....	25
2.3. Модели структуры АМС .....	30
2.4. Структурная релаксация .....	34
2.5. Дефекты в АМС .....	36
2.6. Упругие и неупругие свойства АМС .....	39
2.7. Электрические и магнитные свойства АМС .....	42
2.8. Магнитные структуры .....	42
2.9. Влияние аморфности металла на магнитное состояние .....	44
2.10. Магнитные возбуждения в аморфных металлах .....	44
3. НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ. ....	45
3.1. Топологически неупорядоченные полупроводники.....	47
3.2. Зонная структура .....	56
3.3. Получение аморфных полупроводников.....	59
3.4. Электропроводность.....	61
3.5. Оптические свойства.....	62
3.6. Наиболее изученные аморфные полупроводники.....	62
3.7. Аморфный кремний .....	63
3.8. Селен .....	64
3.9. Халькогенидные стекла.....	65
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	66
ВОПРОСЫ.....	68
Рекомендуемая литература.....	69

## **ВВЕДЕНИЕ**

Некристаллические твердые тела в последние годы привлекают значительное внимание физиков, работающих в области, как фундаментальных исследований, так и прикладных разработок. Такие системы характеризуются, с одной стороны, отсутствием дальнего порядка, т.е. строгой периодичности расположения атомов в микрообъеме, с другой - наличием ближнего порядка, т.е. упорядоченным распределением координат ближайших соседей для любого атома. Исторически физика твердого тела рассматривала нарушения порядка (дефекты образования сплавов) как возмущения над решениями конкретных задач, выполненными для строго периодического внутрикристаллического потенциала. При изучении некристаллических твердых тел такой подход, хотя и дает некоторые позитивные результаты, является совершенно недостаточным ввиду больших значений возмущения и распространенности этих систем в реальном пространстве. Структура, химические и термодинамические особенности их оказываются более сложными для описания по сравнению с кристаллическим и жидким состояниями. Вследствие этого, для многих задач, посвященных описанию свойств некристаллических твердых тел, на настоящий момент не получены однозначные решения. Известно, что большинство макросвойств твердого тела обусловлено энергетическим спектром электронов. Исторически прогрессивным явилось применение в 1960 году Займаном теории слабой связи для объяснения электрических свойств жидких металлов, затем формулирование Иоффе и Регелем принципа, согласно которому средняя длина свободного пробега не может быть меньше межатомного расстояния, а также представления о локализации, введенные Андерсеном. Наиболее подробно электронные процессы в некристаллических системах описаны Моттом и Дэвисом в их монографии. В прикладном аспекте некристаллические твердые тела вызывают интерес с точки зрения создания материалов с заранее "заданными свойствами. Во-первых, это оптические стекла, интерес к которым особенно возрос с появлением волоконно-оптических систем связи. Аморфные металлические сплавы (метглассы) нашли применение в качестве материалов

сердечников магнитных головок, материалов магнитомеханических датчиков, регулируемых линий задержки и др. Аморфные полупроводники - это фотоприемники, относительно дешевые солнечные батареи, чувствительные слои для ксерографии. Практический интерес диктует необходимость получения новых некристаллических материалов, а для получения нужных макросвойств необходимо получение связи: состав - условия получения - структура - свойство. Над решением этой проблемы и работают сегодня ученые, специализирующиеся в области физики твердого тела и физико-химического материаловедения.

## **1. АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ**

### **1.1 Природа аморфного состояния.**

Аморфное состояние - одна из форм существования твердых тел. Среди других видов твердых тел аморфные вещества отличаются тем, что они получаются при переохлаждении жидкости в условиях, когда кристаллизация не успевает осуществиться до перехода вещества в твердое состояние. В аморфном состоянии подвижность составляющих жидкость частиц становится столь малой, что скорость кристаллизационных процессов стремится к нулю, и вещество сохраняется в твердом аморфном состоянии сколь угодно долгое время.

Можно сформулировать следующее определение: веществом в аморфном состоянии называется твердое некристаллическое вещество, образующееся в результате охлаждения жидкости со скоростью, достаточной для предотвращения кристаллизации во время охлаждения. Из этого следует целый ряд особенностей последнего. Структура аморфного вещества должна быть очень близкой к структуре жидкости, из которой это вещество получено.

Структура жидкости при аморфизации как бы замораживается, когда составляющие вещество частицы при низких температурах теряют свою подвижность и вещество становится твердым, - дальнейшее изменение его структуры невозможно.

Известно, что при кристаллизации жидкости структура вещества меняется кардинальным образом. Следовательно, в легко кристаллизующихся веществах при температуре кристаллизации скачком изменяются и все без исключения свойства вещества. При охлаждении вещества, способного переходить в аморфное состояние, все его свойства меняются с температурой плавно, без каких бы то ни было скачков. Так же, как и жидкости, все аморфные вещества, в которых отсутствуют одноосные и двуосные напряжения, изотропны.

### **1.2 Общие закономерности аморфизации и кристаллизации.**

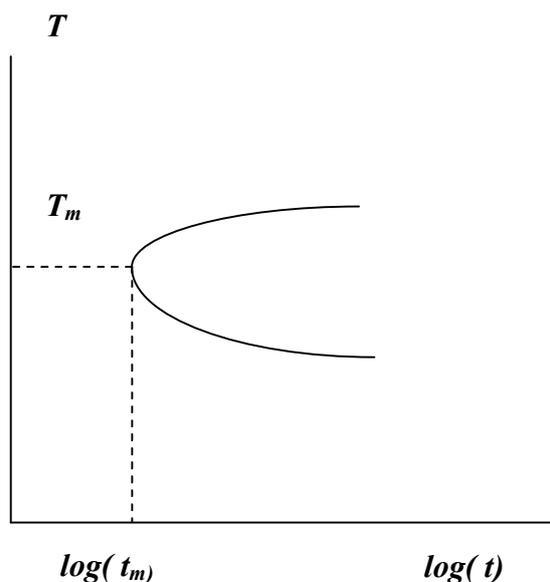
Считается, что в принципе расплав любого вещества можно перевести в аморфное твердое состояние, если соответствующим образом создать необходимые для этого условия переохлаждения. Однако на практике некоторые металлы, как, например Pb, Cu, Ag, In и другие не удается получить в аморфном состоянии даже при конденсации паров металла на подложку, охлажденную до температуры жидкого гелия (4.2 К). Скорость охлаждения при этом может достигать более  $10^{10}$  К/с. Кварцевые стекла, напротив, можно получить, используя очень небольшие скорости охлаждения (до  $10^5$  К/с). Достаточно хорошо аморфизуются сплавы двойных, тройных и более сложных систем, что указывает на определяющую роль атомной структуры расплава и межатомных связей в формировании аморфного состояния. При оценке склонности расплава к образованию аморфной фазы очень важной является оценка критической скорости охлаждения  $R_k$ , необходимой для предотвращения образования кристаллической фазы.

Для металлических расплавов в рамках теории роста и зарождения кристаллов Ульманом было получено выражение для времени  $t$ , необходимого для кристаллизации в ничтожно малом объеме  $x$ .

$$t = \frac{9.32}{kT} \cdot \eta \cdot \left\{ \frac{a_0^9 x \cdot \exp(1.024 / T_r^3 \cdot \Delta T_r^2)}{N_v^0 f^3 (1 - \exp(-\Delta H \cdot \Delta T_r / RT))^3} \right\}^{1/4} \quad (1.1)$$

Здесь  $\eta$  – вязкость,  $a_0$  – средний атомный диаметр,  $N_V^0$  – число атомов в единице объема,  $\Delta H$  – молярная теплота плавления,  $f$  – доля участков на межфазной границе, которые могут занимать атомы при кристаллизации, и имеется возможность роста кристаллов из этих мест. Причем  $f=1$  для шероховатых (неровных) межфазных границ и  $f=0.2\Delta T_r$  для гладких (ровных) поверхностей раздела,  $T_r=T/T_m$  и  $\Delta T_r=(T_m-T)/T_m$ ,  $T_m$  – температура плавления.

Рассмотрим причины перехода жидкости в аморфное состояние при температурах, близких к температуре ликвидуса. Большинство жидкостей при температурах ниже температуры ликвидуса  $T_L$  в условиях изотермической выдержки должны переходить в кристаллическое состояние. Поэтому возможность перевода вещества из жидкого состояния в аморфное определяется для каждого конкретного вещества скоростью, с которой это вещество охлаждается в той области температур, где вероятность кристаллизации наиболее высока. Чем с большей скоростью охлаждается вещество в жидком состоянии, тем больше вероятность того, что оно не успеет закристаллизоваться и перейдет в аморфное состояние. Считается, что вещество легко аморфизируется, если критическая скорость охлаждения меньше, чем 1К/сек.



Если оценивать критическую скорость охлаждения с помощью выражения (1.1), то можно записать, что  $R_k=(T_m-T_e)/t_m$ . Здесь  $T_e$  – температура минимума на графике зависимости  $T=f(\log(t))$  (см. рис.),  $t_m$  – время, при котором этот минимум наблюдается.

Расчет критических скоростей охлаждения для различных соединений и чистых веществ дает правильный порядок величины  $R_k$ .

Таким образом, при охлаждении жидкости ниже температуры плавления  $T_m$  она либо кристаллизуется, либо аморфизуется. При кристаллизации вязкость  $\eta$ , объем  $V$  и энтропия  $H$  изменяются скачкообразно. Если удалось избежать кристаллизации, эти свойства с температурой поменяются быстро, но не непрерывно. Переход в стеклообразное состояние происходит в узком интервале температур около так называемой температуры стеклования. В этой области вязкость переохлажденной жидкости быстро возрастает и достигает  $10^{13}$  Па. При такой высокой вязкости движения атомов затруднены, время релаксации для атомных перестроек становится сравнимым со временем эксперимента или даже превышает его.

Некоторые другие параметры, связанные с этим переходом, такие как коэффициент термического расширения  $\alpha_T$ , удельная теплоемкость  $C_p$  (наклон кривых зависимости  $V$  и  $H$  от  $T$ ), изменяются так же быстро, но непрерывно от значений, характерных для жидкого состояния, до близких к таковым для кристаллического состояния. Во время перехода не происходит существенных изменений в пространственных атомных конфигурациях. Таким образом, несмотря на большое различие в собственных свойствах, жидкость и стекло структурно и термодинамически относятся к одной и той же фазе.

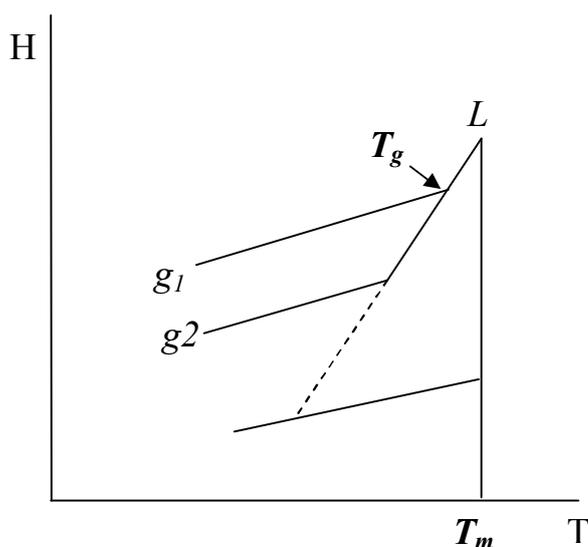
Структура и свойства аморфного материала зависят от характера изменения его предшествующего термического состояния, например от скорости охлаждения. Аморфное тело имеет больший удельный объем и энтальпию, если оно получено при более высокой скорости охлаждения. Этот результат представлен на рисунке 1.1. В данном случае  $g1$  и  $g2$  соответствуют стеклообразным состояниям, полученным при охлаждении жидкости со скоростями  $v1$  и  $v2$ , причем  $v2 > v1$ . При последующем нагреве со скоростью, меньшей чем  $v1$  или  $v2$ , стекло стремится релаксировать в направлении более стабильной структуры, причем это происходит при температурах, лежащих ниже  $T_g$  (температуры стеклования). На рисунке 1.1 этот процесс представлен пунктирной линией. Согласно модели свободного объема или энтропийной модели жидкого состояния, все жидкости должны переходить в аморфное

состояние, если удастся избежать кристаллизации. Аморфизация, таким образом, зависит от скорости охлаждения жидкости, предотвращающей заметную кристаллизацию. Возможность аморфизации зависит также от кинетических констант зародышеобразования и роста кристаллических фаз. Для описания процесса кристаллизации служат две характеристики: скорость образования центров, кристаллизации  $I$  и скорость роста кристаллитов  $U$ . Для жидкости, свободной от предпочтительных мест зарождения, скорость гомогенного зародышеобразования  $I$  и скорость роста кристаллитов  $U$  выражаются следующим образом:

$$I = \frac{K_h}{\eta} \exp\left\{\frac{-b\alpha^3\beta}{T_r\Delta T_r^2}\right\}$$

$$U = \frac{K'_h}{\eta} \left\{1 - \exp\left[\frac{-\beta\Delta T_r}{T_r}\right]\right\}$$
(1.2)

$K_h, K'_h$  - кинетические постоянные;  $\eta$  - вязкость жидкости;  $b$  - фактор формы зародышеобразования;  $\alpha, \beta$  - безразмерные параметры, связанные с межфазным натяжением на границе кристалл - жидкость и энтропией плавления;  $T_r$  - приведенная температура;  $T_r = T/T_m, \Delta T_r = 1 - T_r/T_m$ , где  $T_m$  - температура плавления.



**Рис.1.1. Зависимость величины удельного объема  $V$  и энтальпии  $H$  от температуры при различных скоростях охлаждения.**

Уравнения показывают, что  $I$  резко снижается с увеличением  $\alpha^3\beta$ . Из этого следует, что жидкость, не содержащая каких либо затравок, при  $\alpha\beta^{1/3} > 0.9$  не будет кристаллизоваться, а в жидкостях, для которых  $\alpha\beta^{1/3} < 0.25$ , подавить кристаллизацию невозможно.

Появление кристаллического зародыша (центра кристаллизации) в расплаве приводит к появлению раздела между кристаллической и жидкой фазами. Это вызывает рост свободной энергии, пропорциональной произведению поверхности раздела на величину поверхностного натяжения на фазовой границе. С другой стороны, свободная энергия объема образовавшегося в жидкости кристаллического зародыша при температурах ниже температуры ликвидуса  $T_L$  меньше, чем свободная энергия такой же массы жидкости. С увеличением объема зародыша уменьшение энергии системы за счет второго вклада превосходит ее увеличение за счет первого. В результате рост зародыша становится энергетически выгодным и сопровождается общим уменьшением энергии системы. Но пока зародыш достаточно мал, увеличение энергии за счет поверхностного взаимодействия на границе раздела фаз превышает уменьшение энергии, связанное с образованием кристаллической фазы.

Таким образом, для каждой жидкости в переохлажденном состоянии при заданной температуре характерен определенный критический радиус зародыша кристаллизации, меньше которого свободная энергия некоторого объема вещества, включающего зародыш кристалла, превышает свободную энергию объема вещества той же массы, но без зародыша. При радиусе зародыша, равном критическому, свободные энергии для двух этих случаев равны. И только когда радиус зародыша превысит критический, его дальнейший рост оказывается термодинамически выгодным.

Неизбежно должен возникнуть вопрос: каким образом зародыш может дорасти до критического размера, если его рост до этого размера сопровождается ростом свободной энергии системы и противоречит законам термодинамики? На самом деле, никакие законы термодинамики не

нарушаются, так как они применимы только к макрообъектам. В микрообъектах, состоящих из небольшого числа атомов, большое значение имеют флуктуации энергии около некоторой средней величины. Такого рода флуктуации являются причиной того, что в любой переохлажденной жидкости постоянно возникают, растут, уменьшаются и исчезают кристаллические зародыши. Критический радиус зародышей зависит от степени переохлаждения жидкости. С увеличением разности между внутренней энергией жидкости и кристалла критический размер зародыша уменьшается. Таким образом, первоначальный рост кристалла происходит за счет флуктуации. Чем больше флуктуации энергии, тем больший размер может иметь зародыш. При достаточно больших флуктуациях энергии размеры кристаллита могут достигнуть критического, после чего рост зародыша приводит к уменьшению свободной энергии системы. Число зародышей с понижением температуры также увеличивается, а их критический размер, как уже было сказано ранее, уменьшается. Наложение этих двух факторов приводит к тому, что с увеличением степени переохлаждения резко увеличивается скорость образования кристаллических зародышей, способных к неограниченному росту. Такие зародыши и представляют собой центры кристаллизации.

Увеличение скорости образования центров кристаллизации при снижении температуры жидкости имеет определенные границы в области температур. Скорость образования центров кристаллизации сильно зависит от скорости движения частиц в веществе. Чем больше скорость движения частиц, тем легче и быстрее будет происходить кристаллизация. Способность частиц к перемещению определяется вязкостью вещества. При высоких температурах вязкость вещества мала, и частицы могут быстро перемещаться. При понижении температуры увеличивается вязкость системы и, следовательно, уменьшается подвижность частиц. У вещества в твердом состоянии подвижность большинства составляющих его частиц исключительно мала. Таким образом, понижение температуры жидкости ведет к снижению подвижности, следовательно, к уменьшению скорости образования зародышей.

При достаточно низких температурах эта скорость становится близкой к нулю и рост зародышей прекращается.

Отсюда следует, что при охлаждении жидкости обязательно должна быть достигнута такая область температур, где кинетический фактор, ведущий к снижению скорости образования центров при снижении температуры, должен оказаться доминирующим. В результате неизбежно появление на кривой температурной зависимости скорости образования центров кристаллизации максимума (рис.1.2). При температурах выше температуры этого максимума скорости образования центров контролируются термодинамическими факторами, при более низких температурах - кинетическими. Положение такого максимума должно зависеть от влияния температуры на разность свободных энергий аморфного тела и кристалла, от величины поверхностного натяжения на границе двух фаз и от величины вязкости. Рассмотрим теперь, как зависит скорость роста кристаллитов от влияния этих факторов. При этом можно пренебречь влиянием поверхностного натяжения на границе раздела жидкость - кристалл, так как в данном случае мало отношение площади поверхности кристалла к его объему.

Большую роль в процессе роста кристаллитов играют процессы диффузии. С увеличением скорости диффузии в жидкости происходит увеличение скорости роста кристаллитов. Такие особенности механизма роста кристаллов должны приводить к увеличению скорости роста при меньших переохлаждениях, чем это характерно для скорости образования центров (ввиду отсутствия фактора поверхностного натяжения), и к началу ее снижения при температурах, отвечающих меньшей вязкости (ввиду роли диффузного переноса). Таким образом, максимум скорости роста кристаллитов всегда приходится на область более высоких температур, чем максимум скорости образования центров (рис.1.3).

В режиме охлаждения от температуры, существенно превышающей температуру ликвидуса  $T_L$ , жидкое вещество оказывается более устойчивым к кристаллизации, чем в режиме нагревания из аморфного состояния. Это

происходит потому, что когда при охлаждении расплав, предварительно нагретый выше температуры ликвидуса  $T_L$ , попадает в зону максимальной скорости роста кристаллитов, он еще не содержит центров кристаллизации и его кристаллизация оказывается невозможной. Начинается же кристаллизация только тогда, когда скорость образования центров достигает ощутимой величины. Но при этих температурах скорость роста кристаллитов уже быстро снижается. Перед переходом в аморфное состояние вещество проходит через область с максимальными значениями скорости образования центров. Через ту же область оно проходит вторично в режиме разогрева.

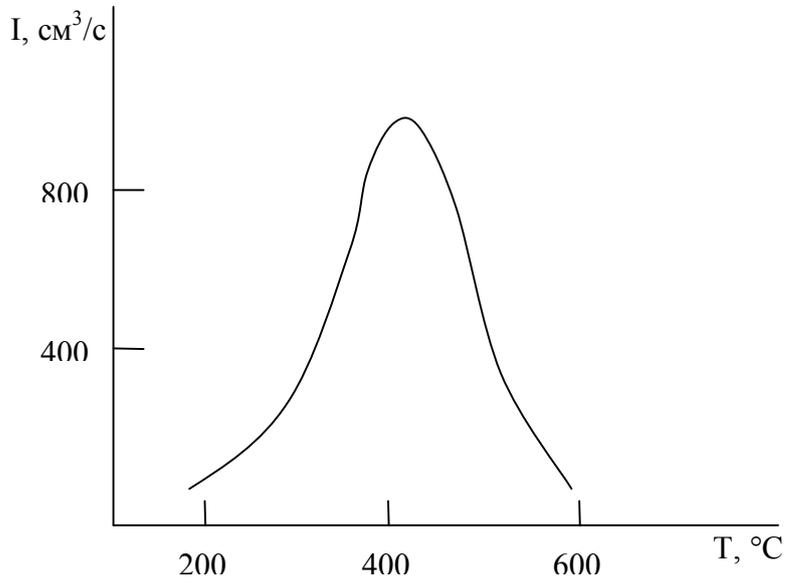
Таким образом, центров кристаллизации в разогреваемом веществе оказывается очень много, что и обеспечивает его ускоренную кристаллизацию в области максимума значения скорости роста кристаллов.

### ***1.3. Термодинамика аморфного состояния.***

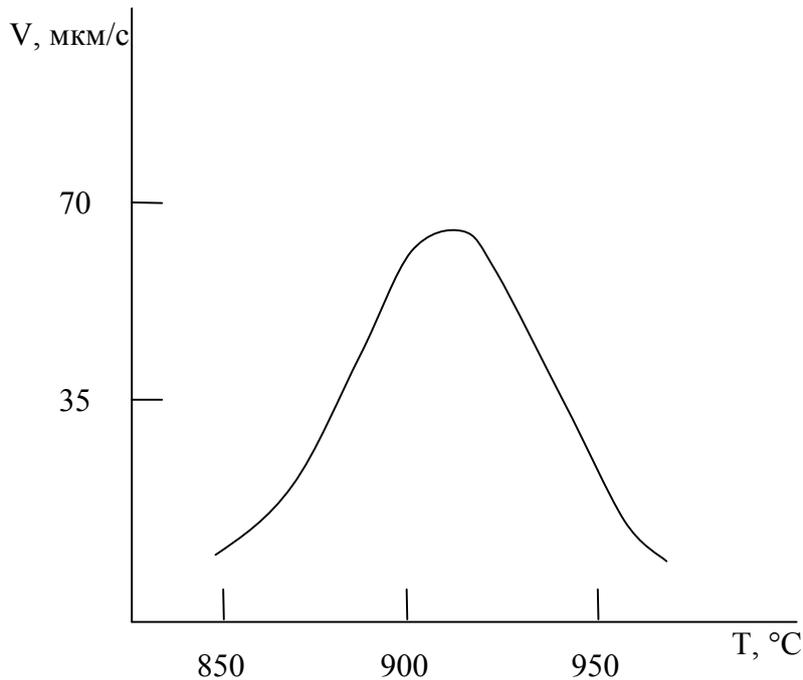
Известно, что аморфное состояние, в отличие от кристаллического и жидкого состояний, является термодинамически неравновесным. Рассмотрим переохлажденную жидкость.

При температуре плавления кристалла жидкая и кристаллическая фазы находятся в равновесии по отношению друг к другу. В случае однокомпонентной системы потенциалы Гиббса  $G$  обеих фаз равны. При температурах выше температуры плавления, потенциал Гиббса  $G$  жидкости меньше, чем кристалла, а при температурах ниже температуры плавления он ниже у кристалла. Ниже температуры плавления абсолютно устойчиво только кристаллическое состояние, выше температуры плавления абсолютно устойчиво только жидкое состояние. Ниже температуры плавления жидкое состояние может быть лишь относительно устойчивым (метастабильным). Для метастабильного состояния характерен относительный минимум потенциала Гиббса. При переходе определенного объема, находящегося в метастабильном состоянии, в стабильное состояние его потенциал Гиббса сначала возрастает и только после этого уменьшается до какого-то более низкого уровня (рис. 1.4).

Возрастание  $G$  при переходе из метастабильного состояния может происходить в результате локальных флуктуаций энергии. Внутреннее состояние системы определяется набором параметров  $\eta$ ,  $t$ , где  $\eta$  - вязкость системы,  $t$  - время.



**Рис.1.2.** Температурная зависимость скорости образования центров кристаллизации для расплава  $\text{Li}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ .



**Рис 1.3.** Температурная зависимость скорости роста кристаллитов для расплава состава  $\text{Li}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ .

Таким образом, учитывая, что жидкое состояние является термодинамически равновесным, можно записать:

$$(\partial G / \partial \eta)_T = 0 \quad (1.3)$$

Рассмотрим охлаждение жидкости от температур, при которых подвижность составляющих вещество частиц достаточно велика. В этом случае изменение вязкости будет происходить практически сразу же после изменения температуры вещества, поэтому в каждый момент времени структура вещества будет близка к той, которая отвечает сначала стабильному, а потом метастабильному состоянию жидкости. Но подвижность любых частиц в жидкости при снижении температуры резко уменьшается. При снижении температуры вещество обязательно попадает в область, где движение частиц замедляется настолько, что структурные изменения в расплаве перестают успевать за изменениями температуры. В этой области потенциал Гиббса  $G$  превысит значения, характерные для его относительного минимума при соответствующей температуре. Но подвижность частиц будет еще достаточной для ощутимого изменения потенциала Гиббса при изотермическом процессе. Для этого состояния можно записать:

$$\begin{aligned} (\partial G / \partial \eta)_T &\neq 0 \\ (\partial \xi / \partial t)_T &\neq 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

Такое состояние можно назвать состоянием неравновесной жидкости. Продолжая охлаждение, дойдем до состояния, при котором процессы дальнейших смещений структурно-химических равновесий станут настолько медленными, что ими можно пренебречь. Вещество перешло в термодинамически неравновесное, но кинетически вполне устойчивое состояние. Устойчивость его определяется практической неподвижностью составляющих вещество частиц. Это состояние и называют аморфным. Его можно описать следующим образом:

$$\begin{aligned} (\partial G / \partial \eta)_T &\neq 0 \\ (\partial \xi / \partial t)_T &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

Если рассмотреть такой термодинамический потенциал, как энтальпию, то следует отметить, что ее температурные зависимости в аморфном и кристаллическом состояниях близки по величине. Причина этого заключается, очевидно, в том, что ни структура кристалла, ни структура стекла не изменяются с изменением температуры.

В общем случае для теплоемкости аморфного вещества, согласно Пригожину, справедливо следующее уравнение:

$$C_p = (dH / dT)_p = C_{p,\xi} + (\partial H / \partial \eta)_p (\partial \eta / \partial T)_p \quad (1.6)$$

где  $C_{p,\xi}$  - теплоемкость вещества в аморфном состоянии. Второй член правой части уравнения представляет собой вклад смещения равновесий в теплоемкость. В случае равновесного превращения правая часть уравнения всегда положительна. Таким образом, теплоемкость жидкости всегда больше теплоемкости стекла. Что касается другой важной термодинамической характеристики вещества - энтропии, то следует отметить, что разница между энтропиями жидкости и кристалла максимальна при температуре плавления кристалла. При снижении температуры эта разница быстро уменьшается, что свидетельствует о значительной упорядоченности структуры переохлажденной жидкости при ее переходе к более низкотемпературным состояниям.

Температурная зависимость энтропии вещества в аморфном состоянии, когда температурные изменения структуры отсутствуют, мало чем отличается от температурной зависимости энтропии кристалла. В качестве примера на рисунке 1.5 дана температурная зависимость энтропии тетрабората натрия. Следует отметить, что общий характер этих зависимостей аналогичен для всех без исключения стеклообразующих веществ, независимо от их химического состава.

#### **1.4. Различие между аморфным и стеклообразным состояниями.**

До сих пор мы совершенно произвольно употребляли термины "аморфное состояние" и "стеклообразное состояние", понимая их как синонимы. Действительно, эти термины очень близки, но понятие "аморфное состояние" является более общим. Можно сказать, что всякое стеклообразное состояние есть аморфное, но не всякое аморфное состояние есть стекло.

Главная особенность, отличающая стеклообразное состояние от других аморфных состояний - это то, что у стекла существует обратимый переход из стеклообразного состояния в расплав и из расплава в стеклообразное состояние. Это свойство характерно только для стекла. У других типов аморфных состояний при нагревании происходит переход вещества сначала в кристаллическое состояние и лишь при повышении температуры до температуры плавления - в жидкое состояние. В стеклообразующих расплавах постепенное возрастание вязкости расплава препятствует кристаллизации вещества, т.е. переходу в термодинамически более устойчивое состояние с меньшей свободной энергией. Процесс стеклования характеризуется температурным интервалом -  $\Delta T$ , - интервалом стеклования.

В стеклообразном состоянии может находиться значительное число простых веществ (*Se, As, P*), окислов ( $B_2O_3, SiO_2, FeO_2$ ), водных растворов ( $H_2O_2, H_2SO_4, H_3PO_4, HClO_4, KOH$ ), халькогенидов ряда простых элементов (*As, P, Ge*), некоторых галогенидов и карбонатов.

Имеется ряд физических свойств, характерных только для стекол. Практически все стекла слабо люминесцируют. Местные механические напряжения и неоднородность структуры обуславливают двойное лучепреломление. Вещества в стеклообразном состоянии, как правило, диамагнитны; добавление в них окислов редкоземельных металлов делает их парамагнитными.

В отличие от стеклообразного состояния, вещество, находящееся, например, в металлическом аморфном состоянии, не имеет обратимого перехода аморфное состояние - расплав. При нагревании вещества в таком

состоянии происходит переход его сначала в кристаллическое состояние и только потом - в жидкое состояние, а при охлаждении расплава необходимо создание строго определенных условий, чтобы вещество не перешло в кристаллическое состояние. Вещество в аморфном металлическом состоянии не обладает люминесценцией, и большинство из веществ, находящихся в таком состоянии, либо ферромагнитны, либо антиферромагнитны.

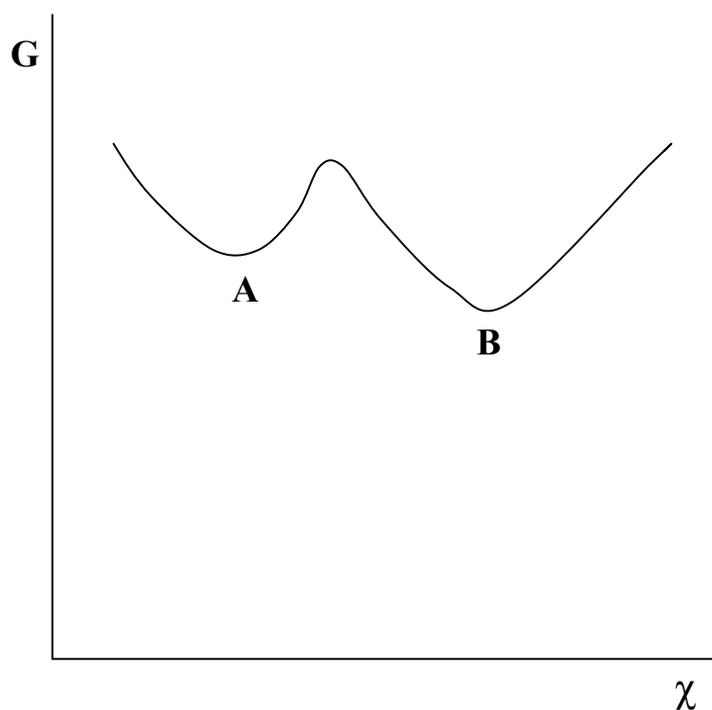
Тем не менее, термин "стекло" часто употребляется как общее название аморфного вещества. Так, для обозначения аморфного металлического состояния употребляется термин "металлическое стекло". Поэтому в дальнейших наших рассуждениях мы будем употреблять термины "аморфное состояние" и "стеклообразное состояние" как синонимы, несмотря на имеющиеся небольшие различия между этими понятиями.

### **1.5. Особенности структуры аморфных веществ.**

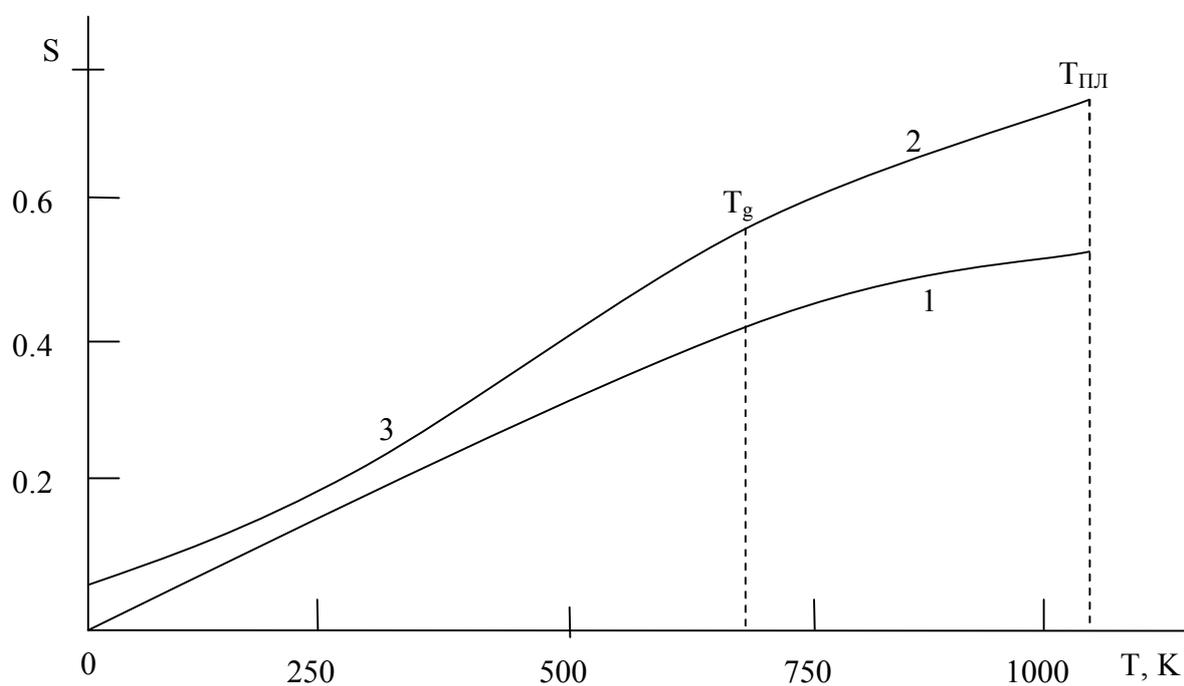
Для изучения структуры аморфных материалов применяются методы, основанные на изучении спектров нейтронного, рентгеновского, электронного рассеяний. Чаще всего вначале получают интенсивность рассеяния в зависимости от угла  $I(\Theta)$ , которую затем преобразуют в интерференционную функцию амплитуды  $I(k)$  в зависимости от волнового вектора  $k=4\pi\sin(\Theta/\lambda)$ . Здесь  $\lambda$  - длина волны излучения;  $\Theta$  - угол рассеяния. Интенсивность, измеренная экспериментально определяется уравнением:

$$I(k) = Nf^2(k) \left( 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right) \quad (1.7)$$

где  $N$  - число атомов в исследуемом объеме,  $f(k)$  - рассеивающая способность атома, называемая амплитудой атомного рассеяния,  $r$  - расстояние до фиксированного атома,  $\rho(r)$  - атомная плотность;  $\rho_0$  - средняя атомная плотность.



**Рис. 1.4.** Схематическое изображение профиля свободной энергии для вещества, способного находиться при заданных внешних параметрах в состояниях как метастабильного (A), так и стабильного (B) равновесия.



**Рис. 1.5.** Температурная (зависимость энтропии тетрабората натрия. 1 - кристаллическое состояние; 2 - метастабильное жидкое состояние; 3 - стеклообразное состояние;  $T_{пл}$  - температура плавления;  $T_g$  - температура перехода жидкости в стекло.

Важнейшей характеристикой структуры является функция радиального распределения:  $(ФРР)=4\pi r^2 \rho(r)$ , которая связана с функцией  $I(k)$  посредством интегрального Фурье-преобразования:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \left( \frac{I(k)}{Nf^2(k)} - 1 \right) k \sin^2(kr) dk \quad (1.8)$$

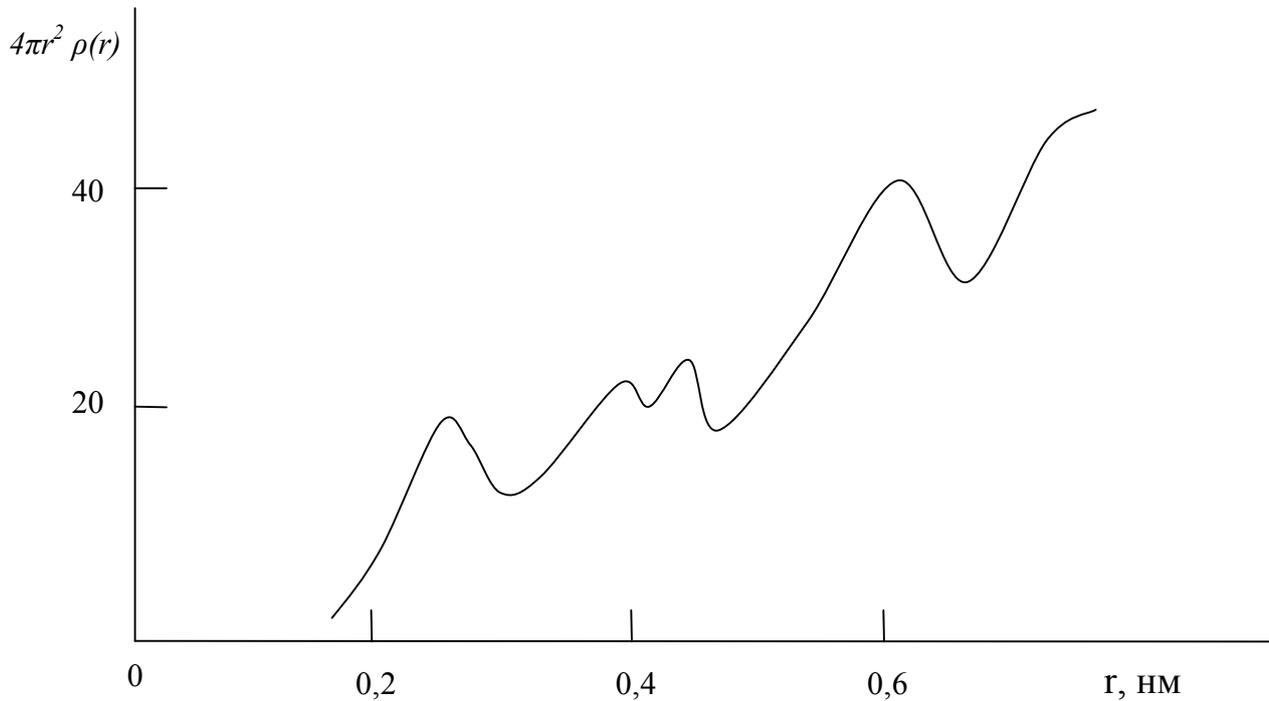
ФРР равна нулю для  $r$  меньше чем диаметр атома и стремится к значению  $4\pi r^2 \rho_0$  для  $r$ , которые больше диаметра атома. Функция радиального распределения обладает тем свойством, что  $\int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r)$  определяет число атомов в сферическом слое от  $r_1$  до  $r_2$ . Рассматриваемая функция характеризуется большим первым пиком и постепенно расширяющимися пиками меньшей интенсивности, которые соответствуют второй, третьей и последующим координационным сферам вокруг выбранного атома. После 4-5 пиков ФРР сливается со значением  $4\pi r^2 \rho_0$ . Типичная функция радиального распределения показана на рисунке 1.6. На основании многочисленных данных можно говорить, что в аморфном состоянии существует только ближний порядок в расположении атомов в пространстве. Положение максимума  $r_{max}$ , первого пика на кривой ФРР соответствует среднему радиусу сферической ячейки. Площадь под первым пиком пропорциональна числу атомов на расстоянии  $r_{max}$ , т.е. координационному числу  $z$ , показывающему число ближайших соседних атомов от выбранного. Ширина пика является мерой плотности атомов в кластерах на расстоянии  $r_{max}$ . Часто вместо функции  $4\pi r^2 \rho(r)$  используется приведенная функция радиального распределения  $G(r)$ :

$$G(r) = 4 \pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \quad (1.9)$$

Более близкое отношение к характеристикам рассеяния имеет функция парного распределения  $g(r)$ , которая определяется как отношение числа  $\rho(r)$  в единице объема на расстоянии  $r$  к средней атомной плотности, т.е.

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0. \quad (1.10)$$

Эти функции радиального распределения представлены на рисунке 1.7.



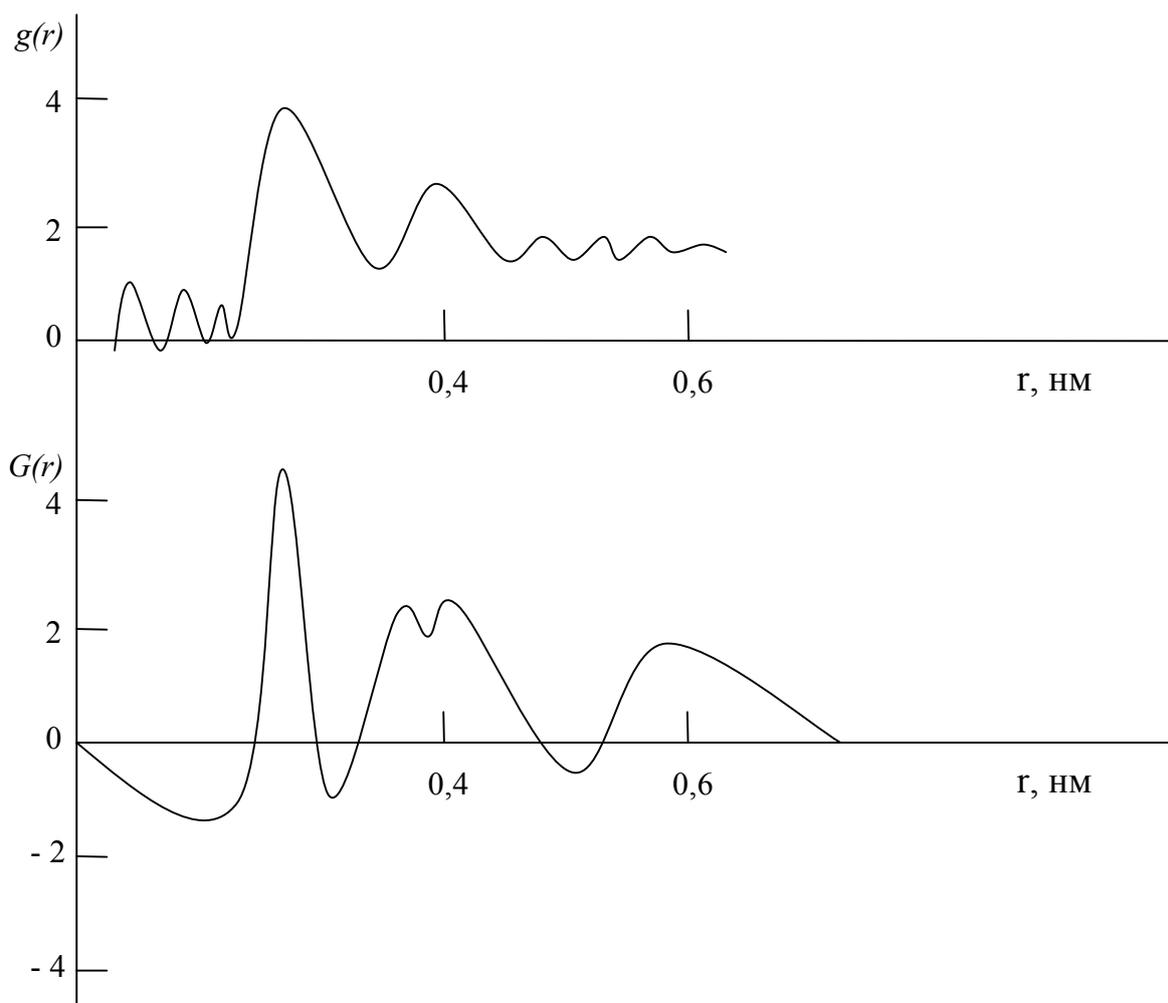
**Рис. 1.6.** Функция радиального распределения для АМС Fe<sub>80</sub>V<sub>20</sub>

Для характеристики структуры жидких и аморфных твердых тел часто используется не вся интенсивность рассеяния, а лишь ее интерференционная (структурная) часть - так называемый структурный фактор  $Q(k)$ :

$$Q(k) = I(k) / Nf^2(k) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi^2 [\rho(r) - \rho_0] (\sin(kr) / kr) dk \quad (1.11)$$

При хаотическом распределении атомов функция  $Q$  осциллирует с постепенно уменьшающейся амплитудой около 1. Для многокомпонентных веществ ФРР  $I(k)$  представляет собой суперпозицию соответствующих парциальных функций:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_i^n \sum_j^n W_{i,j} \rho_{i,j}(r) \\ I(k) &= \sum_i^n \sum_j^n W_{i,j}^2 I_{i,j}(k) \end{aligned} \quad (1.12)$$



**Рис 1.7. Приведенная функция радиального распределения (1) и функция парного распределения (2) для аморфного сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub>**

где  $W_{i,j} = C_i k_i k_j / \sum_{i,j} (C_i k_j)^2$ ,  $C_i$ ,  $k_j$  - атомная доля и эффективная рассеивающая способность  $i$ -го,  $j$ -го компонента соответственно. Общее координационное число  $z$  может быть определено из выражения:

$$z = \int_0^{r_{\min}} 4\pi r^2(r) dr = \sum_{i,j} C_i f_i f_j / f_0 \int_0^{r_{\min}} 4\pi r_{i,j}^2(r) dr \quad (1.13)$$

где  $f_i f_j$  - атомные факторы рассеяния  $i$ -го и  $j$ -го элементов;  $r^2$  - средний квадрат атомного фактора рассеяния.

Эти функции применяются при расчете модельных представлений аморфных тел. Анализ кривых  $I(k)$ ,  $G(k)$ ,  $g(r)$  для большинства аморфных веществ показывает, что в общих чертах они аналогичны кривым, полученным

для жидких расплавов. Из такого сравнения можно заключить, что структура стекол аналогична структуре жидкостей. Это подтверждается также тем, что некоторые физические свойства аморфных тел, например электропроводность, теплоемкость и др., близки по своим численным значениям к свойствам жидких расплавов. Дальний структурный порядок и периодичность в расположении атомов отсутствуют как в жидкости, так и в аморфной структуре. Имеется более или менее хорошо определенный ближний порядок на расстоянии ближайших соседних атомов, но корреляции между атомами по их ближнему расположению быстро затухают с увеличением расстояния от выбранного атома. Рассмотрим теперь различие структур аморфных сплавов и жидких расплавов. Во многих случаях пик интенсивности в стеклах значительно выше аналогичного пика, полученного для жидкого состояния. Эти различия свидетельствуют о том, что ближайший порядок в стеклах имеет большую степень упорядоченности. Следующее отличие связано со вторым пиком на интерференционной кривой рассеяния. В аморфных стеклах второй пик разделен и состоит как бы из двух пиков - основного и побочного. На кривых  $I(k)$  для жидкости отсутствует расщепление второго пика.

Полагают, что различие структурных состояний стекол и их жидкостных аналогов обусловлено, с одной стороны, различием в интенсивности тепловых колебаний атомов, а с другой стороны, большей упорядоченностью в твердых аморфных сплавах по сравнению с жидкостями. Для примера рассмотрим структурный фактор  $Q$  для  $Cu_{66}Ti_{34}$ . Осцилляции  $\Theta(k)$  для жидкого состояния имеют более низкую амплитуду и затухают значительно быстрее, чем для твердого аморфизированного состояния.

Второй особенностью является то, что как в жидком, так и в твердом состоянии имеется субпик при  $r \approx 0,19$  нм. Высота этого субпика характеризует степень химического ближнего порядка (ХБП). ХБП значительно выше в стеклообразном состоянии сплава  $Cu_{66}Ti_{34}$ , чем в жидком. Таким образом, считается, что ХБП имеется как в жидкости, так и в стеклообразном состоянии,

но он значительно усиливается при переходе из жидкого состояния в стеклообразное.

В заключение следует отметить, что при переходе из жидкого в стеклообразное состояние плотность упаковки атомов значительно не меняется. Следует также отметить, что атомы упакованы достаточно плотно и плотность стекла меньше плотности кристаллических аналогов на 1-2%. На основании приведенных результатов был построен ряд моделей аморфного состояния.

## **2. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ.**

В последнее десятилетие в физике твердого тела быстрыми темпами развивается направление, связанное с получением и использованием аморфных металлических сплавов (АМС). Аморфные металлические сплавы обладают исключительными физико-техническими свойствами, что позволяет без преувеличения говорить о том, что их широкое применение в технике должно привести к существенному скачку в повышении качества и надежности изделий и к значительной экономии энергетических и материальных ресурсов.

В настоящее время существует несколько методов изготовления материалов с аморфной структурой. Выделим пять основных методов: напыление тонких пленок на охлажденную подложку; катодное распыление; химическое и электролитическое осаждение; разрушение кристаллической решетки; закалка из расплава. Следует подчеркнуть определяющую роль метода закалки из расплава, позволившего изготовить аморфные сплавы в виде ленточных или проволочных образцов, отделенных от кристаллической подложки, в очень широком интервале составов и физико-технических свойств.

Первые аморфные сплавы методом закалки из расплава были получены в начале 60-х годов в СССР. С этого времени число получаемых металлических систем в аморфном состоянии постоянно растет, заметно превышая уже рубеж 200. Далее мы ограничимся лишь общей классификацией основных типов аморфных сплавов.

## **2.1. Классификация аморфных металлических сплавов.**

Как правило, аморфные металлические сплавы в зависимости от состава подразделяются на четыре основных группы:

1) сплавы типа переходной металл (*Fe, Ni, Co*) - металлоид (*B, Si, P, C*).

Эти сплавы являются на сегодняшний день наиболее важными в практическом отношении;

2) сплавы типа переходной металл (*Fe, Ni, Co*) - редкоземельный металл (*Dy, Nd, Gd*);

3) сплавы типа переходный металл - металл - лантаноид (*Sm, Cu, Ho*);

4) бинарные и многокомпонентные сплавы, состоящие из щелочноземельных и некоторых других металлов.

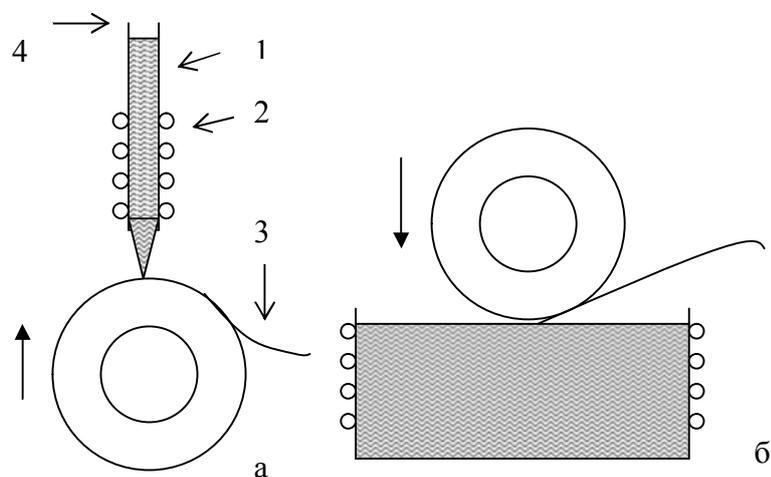
Аморфное состояние твердого тела - наименее изученная область современного структурного материаловедения. Главная трудность состоит в способе описания структуры аморфного состояния, потому что отсутствие трансляционных элементов симметрии и понятия об элементарной ячейке лишают исследователя привычных для кристаллографов терминов и понятий, а также мощных инструментов структурного анализа. Аморфное состояние твердого тела в значительной степени отражает структуру жидкости, поэтому в основе описания его структуры должны быть учтены флуктуации плотности, локального окружения и химического состава, что вносит в описание структуры вероятностный и статистический характер.

## **2.2. Способы получения АМС.**

### Закалка из жидкого состояния.

Одним из наиболее распространенных способов получения АМС является охлаждение расплава из жидкого состояния со скоростями порядка  $10^5$ - $10^8$  К/с. Поэтому общей особенностью таких способов является создание условий для быстрого охлаждения расплава, которые предотвращали бы процесс

кристаллизации. Практика показывает, что добиться предотвращения кристаллизации и зафиксировать стеклообразное состояние можно путем соприкосновения жидкого расплава с металлической холодной подложкой. Наиболее часто в практике используются два метода: в одном из них жидкий металл наносится на внешнюю цилиндрическую поверхность вращающегося диска (колеса), во втором расплав извлекается вращающимся диском. На рисунке 2.1 представлены принципиальные схемы устройств, реализующие эти два метода. Обод металлических дисков или цилиндров должен изготавливаться из материала, обладающего хорошей теплопроводностью.



**Рис. 2.1. Схемы устройств для получения АМС путем закалки из жидкого состояния. 1 – расплав, 2 – нагревательное устройство, 3 – лента АМС, 4 – кварцевая трубка.**

Обычно для этой цели применяются медь, бериллиевая бронза, латунь и др. Нагрев расплава осуществляется индукционным нагревательным устройством или печью сопротивления. Индукционное сопло изготавливается из плавящегося кварца или окиси алюминия. Метод (а) позволяет получать фольгу в виде непрерывной ленты шириной от 1 до 200 мм и толщиной 20-60 мкм. В методе (б) обод диска захватывает расплав, который затем затвердевает и самопроизвольно отделяется. При этом образуется тонкая проволока, профиль

сечения которой определяется профилем заостренного края диска и глубиной погружения в расплав.

Существует несколько главных условий, выполнение которых позволяет получить ленту аморфных сплавов с помощью закалки из жидкого состояния при комнатной температуре и обычном давлении окружающей атмосферы.

1. Объемная скорость течения расплава  $V_T$  через отверстие на поверхность вращающегося диска должна быть постоянной в течение всего времени формирования ленты.

2. Течение расплавленной струи должно быть стабильным и защищено от воздействия мелких частиц пыли и неконтролируемых потоков воздуха.

3. Образующая поверхность должна быть хорошо отполирована и иметь хороший тепловой и механический контакт с расплавленной струей.

Кроме этого, на качество, а также ширину получаемой аморфной ленты большое влияние оказывает газовая среда, в которой происходит формирование фольги из расплава. Относительно узкая (до 1мм) лента может быть получена при обычных давлениях окружающей газовой среды. При получении более широкой ленты в этих же условиях часто готовая лента имеет зазубренные края, неравномерность по толщине, шероховатость и сквозные отверстия. Как показывает практика, большую роль в качестве изготовленных лент АМС играет граничный слой на поверхности вращающегося диска. Скорость движения молекул газа вблизи поверхности диска, благодаря наличию сил трения, может быть та же самая, что и скорость диска. Поэтому такая характеристика течения газа (или жидкости) как число Рейнольдса  $Re$ , оказывает большое влияние на качество получаемой ленты. Ровные края и гладкая поверхность ленты образуются в том случае, если число Рейнольдса для газового граничного слоя меньше некоторой критической величины  $Re_k < 2000$ . При значениях  $Re > 2000$  возникает турбулентность, рассеяние кинетической энергии приводит к образованию ленты с зазубренными краями и неровной поверхностью. Конечно, влияние турбулентности можно полностью избежать, если процесс получения ленты проводить в вакууме с остаточным

давлением не выше  $10^{-2}$  Па. Возможно, в этом случае несколько ухудшаются условия быстрого охлаждения, однако получение АМС в вакууме является более предпочтительным технологическим процессом, поскольку позволяет формировать материал лучшего качества, что должно обеспечить широкое применение аморфных металлических материалов в промышленности. Тигель с соплом, через которое вытекает расплав, являются важными деталями при получении аморфных лент. Обычно их изготавливают из кварца или окиси алюминия. Диаметр отверстия сопла может меняться от 0.4 до 2 мм. Конец отверстия сопла располагается на достаточно близком расстоянии от поверхности вращающегося диска. Вообще отмечено, что чем ближе к поверхности барабана или диска расположено отверстие сопла, тем меньше турбулентность вытекающей струи.

Несколько слов об обработке поверхности охлаждающих дисков. Поверхность медных дисков имеет низкую твердость, и перед каждым получением ленты её нужно полировать и очищать. С целью увеличения твердости поверхность дисков можно хромировать. Опыты показали, что диаметр охлаждающих дисков или барабанов должен быть больше или около 200 мм. При этом достигается большая линейная скорость при меньших оборотах, тем самым уменьшается вибрация диска при работе.

Кратко рассмотрим еще несколько способов получения АМС.

Осаждение на охлаждаемые подложки при ионно-плазменном и термическом напылении. Этот метод дает возможность создания аморфных структур сложного состава толщиной до 1 см на подложках, охлаждаемых вплоть до температуры жидкого азота. Данная методика позволяет создать материалы довольно экзотического состава, так как распыление можно производить не только из сплавов, приготовленных обычным металлургическим путем, но и из специального вида мишеней. Следует также отметить, что используя ионно-плазменное напыление, можно получить в массивном аморфном состоянии также и те вещества, которые невозможно получить методом закалки из жидкого состояния.

Получение аморфизированных металлических слоев с помощью лазерной обработки. Процесс получения аморфной структуры осуществляется путем взаимодействия вещества за короткий период времени с лазерным излучением с высокой плотностью энергии. Основная часть энергии лазерного излучения ( $\sim 10^3 - 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>, в зависимости от материала) расходуется на быстрое расплавление поверхностного слоя вещества. Вследствие кратковременности процесса основная масса материала остается не нагретой. Сохранение холодной поверхности на границе контакта с тонким слоем расплава приводит к охлаждению со скоростями  $10^5 - 10^8$  К/с. При «быстром» расплавлении возникает весьма гомогенная жидкость, которая после затвердевания превращается в «стекло» с необычными физическими свойствами. Процесс образования на поверхности металлических материалов подобной структуры получил название «лазерного стеклования».

Распыление электрическим полем. Если между поверхностью жидкого расплава и какой-либо поверхностью создать достаточно сильное электрическое поле, то на поверхности расплава возникает острый выступ, который может испускать как поток ионов атомов расплава, так и капли размером от 0.1 до 20 мкм, которые быстро охлаждаются с образованием АМС. Этот метод можно использовать для создания аморфных покрытий и порошков.

Ионная имплантация. Аморфная структура создается путем внедрения ионов с высокой энергией в поверхностный слой металлического сплава. Способ хорош для создания коррозионностойких и упрочненных поверхностей. Основным недостатком – малая толщина аморфизированного слоя, который обычно не превышает 1 – 2 мкм.

Аморфизация электроискровым разрядом. Суть этого метода заключается в том, что поток энергии, сконцентрированный в канале искрового разряда, за короткий промежуток времени ( $\sim 10^{-3}$  с) выделяется и расплавляет поверхностные участки материала на глубину до 3 – 5 мкм.

### **2.3. Модели структуры АМС.**

К настоящему времени предложен ряд структурных моделей АМС, которые могут быть разделены на две большие группы.

Первая группа моделей основывается на квазижидкостном описании структуры с помощью непрерывной сети хаотически расположенных плотноупакованных атомов, вторая - на квазикристаллическом описании структуры с помощью кристаллов, содержащих высокую плотность дефектов различного типа.

Атомная структура аморфных сплавов может быть экспериментально определена с помощью дифракционных методов исследования. Краткое содержание этих методов было дано нами в предыдущих разделах пособия. Далее мы остановимся лишь на результатах, полученных этими методами.

Для описания структуры однокомпонентных аморфных систем первоначально была использована модель Бернала, которая в свое время предлагалась для описания структуры простых жидкостей. Она основана на хаотической плотной упаковке жестких сфер (ХПУЖС). В этой модели атомы металла представлены большими жесткими сферами, которые не перекрываются и не деформируются. Атомы взаимодействуют между собой по закону Ленарда - Джонса. Однако структура ХПУЖС не позволяет получить величину плотности материала, которая наблюдается в эксперименте. Кроме того, адекватно не описывает поведение функции радиального распределения (ФРР).

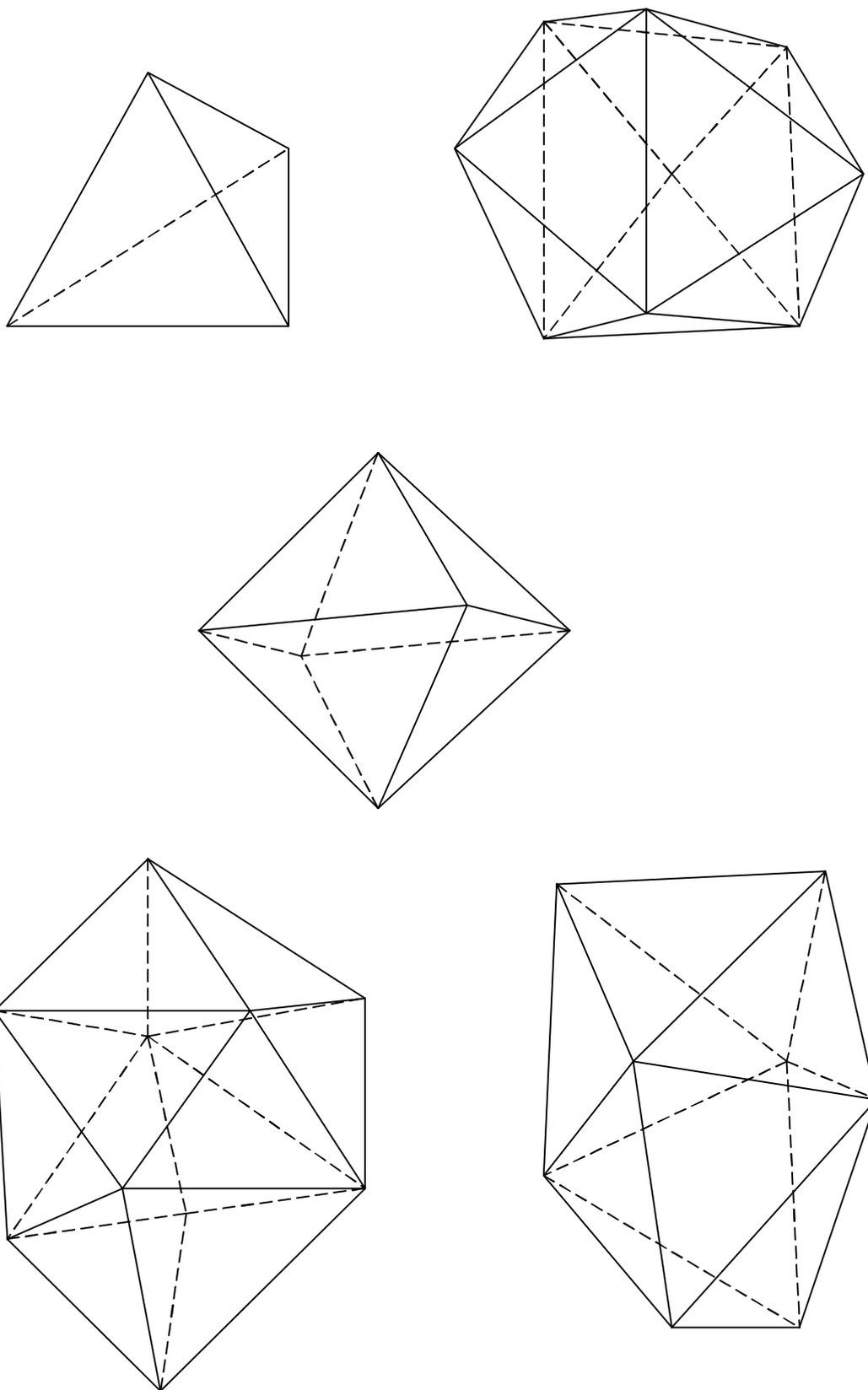
Большее согласие с экспериментальными результатами дает модель хаотически плотноупакованных мягких сфер (ХПУМС), в которой сферы могут деформироваться. Структуру в рамках моделей ХПУЖС и ХПУМС можно охарактеризовать с помощью полиэдров Бернала и Вороного. Было показано, что на одну атомную сферу в такой структуре приходится в среднем две тетраэдрические, 0.2 октаэдрические и значительно меньшее число сложных дельтаэдрических полостей (рис.2.2). Первые попытки решить проблему моделирования двухкомпонентного аморфного сплава основывались на

предположении, что сплав типа металл - металлоид можно смоделировать в рамках модели ХПУЖС. "Скелетом" служат атомы металла, а атомы металлоида занимают наибольшие по размеру полости между сферами атомов металла. Но оказалось, что больших по размеру полостей в модели ХПУЖС недостаточно для размещения примерно 20% атомов металлоида. Тем не менее, подобное моделирование привело к важному качественному аспекту понимания структуры аморфных сплавов: координационная ячейка вокруг атома металлоида состоит только из атомов металла и аналогична той, которая имеет место в кристаллических фазах, образующихся в сплавах с большой концентрацией атомов металлоида. Например, в кристаллическом сплаве  $Ni_3P$  каждый атом фосфора окружен девятью атомами никеля, образующими тригональную призму. Аналогичная координация была обнаружена экспериментально в аморфных сплавах того же состава.

Последующие попытки построения моделей структуры можно разделить на два основных направления:

1. Машинное построение в рамках модели ХПУЖС структуры и последующее рассмотрение релаксации этой структуры с использованием соответствующих потенциалов парных межатомных взаимодействий. Конечная структура при этом должна правильно описывать основные особенности ФРР.

2. Построение "стереохимических" моделей, при котором кластеры, состоящие из атома металлоида и окружающих его атомов, образуют координационную ячейку. При этом бинарные сплавы различного состава рассматриваются как простая смесь плотноупакованных областей чистого металла и областей со структурой плотной упаковки тригональных призм в окрестности атомов металлоида. Хотя в аморфных сплавах типа металл - металлоид четко показано существование очень сильного химического ближнего порядка, его количественные характеристики являются трудно определяемыми величинами.



**Рис. 2.2. Полиэдры Бернала и Вороного для моделей структуры АМС.**

Одним из способов определения параметра порядка является такой, который основан на использовании парциального координационного числа  $Z_{i,j}$ , причем:

$$Z_A = Z_{AA} + Z_{AB} = Z_B = Z_{BB} + Z_{BA} \quad (2.1)$$

$$\eta_{AB} = [Z_{AB}(x_A Z_A + x_B Z_B) / x_B Z_A Z_B] - 1$$

где  $Z_{AB} = (x_B/x_A)$  и  $x_i$  доля атомов соответствующего типа. Для полностью разупорядоченных сплавов  $\eta = 0$ . Величины  $\eta < 0$  или  $\eta > 0$  соответствуют тенденциям к расслоению или упорядочению.

Перейдем теперь к рассмотрению микрокристаллической модели АМС. Существует ряд экспериментальных работ, в которых показано, что аморфное состояние большинства сплавов, полученных закалкой из расплава, имеет микрокристаллическую природу. Все эти эксперименты были выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии. В этих случаях при определенных условиях удается визуализировать отдельные атомы.

Таким способом исследовались сплавы системы  $Fe_{100-x}B_x$ . На основании полученных результатов был сделан вывод, что структуру сплавов FeB можно описать микрокристаллитами, радиус которых изменяется от 0,7 до 1,1 нм по мере снижения концентрации бора от 50% до 15%. Вместе с тем, на основании изучения ФРР для сплавов системы  $Fe_{100-x}B_x$  был сделан вывод: несмотря на то что ансамбль хаотически ориентированных микрокристаллитов не имеет трансляционной симметрии на больших расстояниях, их ФРР нельзя описать микрокристаллической моделью, даже если кристаллы очень малы и деформированы. Неприемлемость микрокристаллической модели отражает фундаментальное отличие в характере ближнего порядка аморфных и кристаллических фаз.

Еще одной моделью, заслуживающей самого серьезного внимания, является модель, предложенная Эгами. Он предложил рассматривать аморфную структуру как совокупность трех типов областей, которые расположены хаотически: области растяжения (n-области); области сжатия (p-области);

области, где происходит наложение сжимающих и растягивающих напряжений - области сдвиговых деформаций ( $\tau$  – области).

Область  $p$  представляет собой область, в которой число атомов больше, чем в среднем по объему. В области  $n$  число атомов меньше, чем в среднем по объему, а в области  $\tau$  среднее число атомов примерно совпадает со средним по объему числом атомов. В этой области происходит аннигиляция структурных напряжений. Подобная модель дает хорошее качественное согласие с экспериментальными результатами. Следует отметить, что данная модель находится в процессе своего развития и пока еще рано говорить о ее пригодности для описания структуры аморфных металлических материалов.

Таким образом, на основании положенных фактов можно сделать следующие выводы:

1. Пока не существует единой модели, которая могла бы дать адекватное описание структуры и свойств аморфных металлических сплавов.

2. Наибольшие трудности при построении моделей заключаются в том, что отсутствует трансляционная симметрия в расположении атомов. К аморфной системе трудно применить понятие об элементарной ячейке. Кроме того, для аморфного материала малоэффективны методы, основанные на взаимодействии твердого тела с электромагнитным излучением.

3. Модели, которые были предложены, могут хорошо описывать только определенные свойства аморфного материала, но дать полное описание всех свойств они не могут.

#### ***2.4. Структурная релаксация.***

Исследования структуры аморфных металлических сплавов показали, что каким бы способом они ни были получены, их структура не находится в состоянии метастабильного равновесия. Процесс перехода аморфной фазы в свое метастабильное равновесное состояние при температуре ниже температуры стеклования называют структурной релаксацией. В результате структурной релаксации происходит изменение многих физических свойств:

увеличение плотности и вязкости, уменьшение внутреннего трения и электрического сопротивления, замедление процессов диффузии. На основании этих изменений можно судить об изменениях ближнего порядка в расположении атомов.

В качестве примера рассмотрим, как изменяется ФРР во время структурной релаксации аморфного сплава *FeNiPB*.

1. Положение максимумов ФРР и их ширина меняются незначительно.

Положения атомов становятся более определенными.

2. Относительные изменения высот первого и второго максимумов также незначительны (порядка 2-3%), но изменения плеча второго максимума и максимумов от третьего до пятого составляют около 10%. Это позволяет сделать вывод, что структурная релаксация обусловлена движением многих атомов, а не диффузией единичных.

3. Характер изменения второго максимума различен для случаев структурной релаксации и кристаллизации. При структурной релаксации высота второго основного максимума возрастает, а высота побочного уменьшается. Изменения при кристаллизации противоположны: высота основного пика уменьшается, а побочного растет. Такое поведение второго максимума ФРР служит доказательством того, что структурная релаксация не является началом кристаллизации. При структурной релаксации структура приближается к стеклообразной метастабильной структуре, а не к кристаллической.

Ниже температуры стеклования  $T_g$  некоторые релаксационные изменения различных свойств обратимы, а другие - необратимы. Необратимые релаксационные процессы обычно связывают с изменением топологического (геометрического) ближнего порядка, не зависящего от химической природы вовлекаемых в процесс атомов. Обратимая релаксация обычно связывается с изменениями в композиционном ближнем порядке, приводящими к смешиванию различных сортов атомов и к нарушению характера локального окружения. Вклад от изменения композиционного ближнего порядка в общий

процесс структурной релаксации резко уменьшается с удалением от температуры стеклования. При температурах ниже температуры стеклования на 150-200° С атомные конфигурации в пределах ближайшей координационной сферы практически не изменяются.

При этом основной вклад в изменение различных свойств вносит структурная релаксация, заключающаяся в топологическом упорядочении и перераспределении атомов.

Ченом была предложена структурная модель релаксации, в соответствии с которой при температурах существенно ниже  $T_g$  аморфного сплава релаксация состоит из обратимой локальной структурной релаксации на малых расстояниях и кооперативной структурной релаксации на средних расстояниях. Соотношение этих процессов релаксации зависит от температуры и длительности теплового воздействия.

По мере того, как увеличивается температура теплового воздействия и возрастает его продолжительность, релаксация протекает в виде кооперативной структурной релаксации на средних расстояниях, что приводит к снижению структурной неоднородности.

## **2.5. Дефекты в АМС.**

Большинство дефектов, присущих кристаллам, не существуют в аморфном состоянии. Тем не менее, многочисленные эксперименты по изучению структурночувствительных свойств аморфных сплавов показывают, что структурные дефекты могут существовать и в аморфных сплавах. Отклонения в структуре аморфных тел от низкоэнергетического равновесного состояния могут быть определены с позиции возрастания плотности таких дефектов.

Было предпринято несколько попыток дать общую классификацию дефектов в аморфных телах. Мы приведем лишь основные результаты.

Некоторые исследователи подразделяют дефекты аморфных сплавов на внутренние и внешние. Внутренние дефекты присущи материалу даже после

глубокой структурной релаксации, а внешние дефекты аннигилируют в процессе релаксационных изменений структуры.

Дефекты аморфных сплавов можно разделить на точечные, микроскопические протяженные, а также макроскопические. Основными точечными дефектами, существующими в аморфном теле, являются: оборванные связи между атомами, неправильные связи, пары с измененной валентностью, атомы с малым полем внутренних напряжений (квазивакансии), атомы с большим полем внутренних напряжений (квазивнедренные атомы). К протяженным микроскопическим дефектам можно отнести дислокации (могут быть образованы либо квазивакансиями, либо квазивнедрениями), границы между двумя аморфными фазами, межкластерные границы. К макроскопическим дефектам относятся поры, трещины, полосы сдвига и другие макронесовершенства.

Важным источником для формирования дефектов структуры аморфных сплавов является свободный объем, обусловленный высоким коэффициентом расширения жидкости. При быстрой закалке происходит перераспределение свободного объема из-за того, что скорость охлаждения жидкости различна для различных частей сплава. При охлаждении происходит замораживание этого свободного объема. Ввиду отличия атомных радиусов ионов различного сорта оптимальная плотная упаковка не формируется и возникают полости между атомами. При температуре чуть ниже температуры стеклования эти полости достаточно подвижны. Свободные объемы могут агломерировать и мигрировать к свободной поверхности образца. В то же время часть свободного объема может быть заблокирована в аморфной матрице в виде микропор. Перераспределение свободного объема ведет к структурной релаксации. В ходе такой структурной релаксации могут возникать локальные упругие напряжения, в результате чего образуются так называемые квазидислокационные диполи. Эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей выявили существование в аморфных сплавах областей с флуктуациями электронной плотности от нескольких нанометров до

нескольких сотен нанометров. Предполагается, что основными центрами рассеяния являются именно области свободного объема. Было показано, что области свободного объема имеют эллипсоидальную форму и характеризуются повышенной концентрацией в областях аморфной матрицы, расположенных вблизи поверхности.

Наличие или отсутствие дислокаций в аморфной структуре является на сегодняшний день очень спорным вопросом. В частности, ряд теорий предлагают рассматривать аморфную структуру как кристаллическую, с плотностью дислокаций выше некоторой критической величины. При этом дислокации должны быть присущи аморфному состоянию и не могут исчезать при структурной релаксации.

В ряде работ была предложена попытка описать структурные дефекты в аморфных сплавах с иной, более общей позиции, в виде источников внутренних напряжений. Рассмотрим этот подход подробнее.

Выберем атом, расположенный в некотором ансамбле взаимодействующих между собой атомов, находящихся в равновесии. В том случае, когда атомное взаимодействие определяется первым потенциалом Ленарда - Джонса  $\Phi(r_{i,j})$ , энергия  $E$  ансамбля атомов при постоянном объеме тела дается выражением:

$$E = 1/2 \sum_{i,j} \Phi(r_{i,j}) \quad (2.2)$$

где  $r_{i,j}$  - расстояние между атомами  $i$  и  $j$ .

В том случае, когда расстояния между одинаковыми атомами различны, в структуре возникают напряжения.

Напряжение определяется из условия, что состояние является равновесным, так что сила:

$$f = 1/2 \sum_{i,j} \Phi'(r_{i,j}) = 0 \quad (2.3)$$

для любого атома равна нулю.

Тензор напряжений позволяет идентифицировать дефекты, поскольку он дает распределение внутренних напряжений в отдельных атомных позициях, а каждый дефект является источником определенного типа внутренних напряжений. При идентификации структурных дефектов необходимо выбрать параметры, которые не зависят от выбора системы координат.

По результатам анализа подобной модели может быть сделано заключение о том, что, в отличие от любой идеальной кристаллической структуры, аморфная структура имеет высокий уровень внутренних напряжений, соизмеримый с тем, который возникает в дислокациях в кристаллах. При этом окружение отдельных атомов сильно отличается при переходе от одного атома к другому. Из этой модели также вытекает существование областей с высокими внутренними напряжениями и низкой симметрией атомов. Такие области могут рассматриваться как центры дефектов.

Вместе с тем, следует отметить, что, несмотря на большое число теорий, посвященных объяснению существования дефектов, единой теории пока не существует.

## **2.6. Упругие и неупругие свойства АМС.**

Для аморфных металлических сплавов так же, как и для кристаллических твердых тел, при малых деформациях справедлив закон Гука:

$$\delta_{kl} = c_{klmn} \varepsilon_{mn}$$

где  $\delta_{kl}$  - компоненты напряжений,  $\varepsilon_{mn}$  - компоненты деформаций,  $c_{klmn}$  - коэффициенты жесткости кристалла.

Из 81 коэффициента жесткости в случае кубических кристаллов независимыми являются три. Упругие постоянные в этом случае могут быть представлены в виде симметричной матрицы:

$$c_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Индексы  $\alpha\beta$ , принимающие значения от 1 до 3, соответствуют нормальным компонентам напряжений и деформаций, а от 4 до 6 - сдвиговым компонентам деформаций.

Для аморфных тел, которые являются совершенно изотропными (за исключением магнитострикционных сплавов), матрица  $C$  сохраняет свой вид, но число независимых постоянных сокращается до двух вследствие дополнительного условия:

$$c_{11} = c_{12} + c_{44} \quad (2.5)$$

В качестве независимых постоянных могут быть выбраны модуль сдвига  $G$  и объемный модуль упругости  $K$ , которые связаны с компонентами матрицы соотношениями:

$$G = c_{44} \quad (2.6)$$

$$K = (1/3)(c_{11} + 2c_{12}) \quad (2.7)$$

Связь между этими модулями, коэффициентом Пуассона  $\nu$  и модулем Юнга  $E$  определяется соотношениями:

$$E = 3K(1 - \nu)G \quad (2.8)$$

Во всех случаях упругие модули аморфных сплавов ниже аналогичных величин кристаллических металлов, входящих в соответствующие сплавы в качестве их основы. Это связано с наличием избыточного свободного объема и отражает уменьшение средней силы межатомного взаимодействия в аморфном состоянии по сравнению с кристаллами. Структурная релаксация, приводящая к уменьшению избыточного свободного объема, способствует увеличению

упругих модулей немагнитоэстрокионных аморфных сплавов на несколько процентов.

Помимо избыточного свободного объема существенное влияние на величину упругих модулей оказывают величина и характер химических связей, зависящих от состава сплава. Увеличение атомов металлоида приводят к росту модуля Юнга от 158 до 187 ГПа в сплавах *Fe-Si-B*, от 140 до 152 ГПа в сплавах *Fe-P-C* и от 173 до 175 ГПа в сплавах *Co-Si-B*. Все это свидетельствует о сходстве механического поведения аморфных и кристаллических сплавов металлов.

С другой стороны, отношение предела прочности к модулю Юнга для аморфных сплавов  $E_p/E$  равно 0.02 - 0.03. Эта величина существенно выше той, которая известна для наиболее прочных из используемых ныне кристаллических материалов, у которых отношение  $E_p/E=10^{-4}-10^{-5}$ . Такой результат свидетельствует о том, что в аморфных сплавах дефекты структуры, аналогичные дислокациям кристаллической решетки и ответственные за процесс пластической деформации, либо отсутствуют в исходном состоянии, либо сильно закреплены вследствие высокой концентрации дефектов, создающих большие внутренние напряжения.

В АМС так же, как и в кристаллических металлах, в области упругих деформаций, где действует закон Гука, наблюдается ряд отклонений от чисто упругого поведения. Неупругие явления, наблюдаемые при низких напряжениях, являются основной причиной внутреннего трения, которое характеризует необратимые потери энергии внутри твердого тела при механических колебаниях. Экспериментальные данные при изучении внутреннего трения показали, что на кривой температурной зависимости внутреннего трения многих АМС в области температур  $T = 200 - 400^\circ \text{ К}$  наблюдаются максимумы затухания, высота которых зависит от состава сплава и структурного состояния материала. Существование пиков внутреннего трения для многих АМС служит доказательством существования атомных конфигураций с ближним порядком, отличающимся от среднего (дефекты

аморфной структуры), которые создают отклик на воздействия внешних механических напряжений путем локальной перестройки атомов. Элементарными актами такой перестройки являются атомные скачки. Термическая обработка приводит к уменьшению высоты пиков внутреннего трения, что может быть связано с протеканием структурной релаксации и уменьшением концентрации дефектов.

## **2.7. Электрические и магнитные свойства АМС.**

Имеются две отличительные черты в поведении электрических свойств аморфных металлов: электросопротивление аморфных металлических сплавов при комнатной температуре в 2-4 раза больше электросопротивления соответствующих кристаллических сплавов; температурная зависимость электрического сопротивления аморфных металлов, независимо от их состава, показывает существование минимума обычно при температурах ниже комнатной. Гораздо большая величина сопротивления аморфных металлических сплавов, по сравнению с кристаллическими сплавами, может быть объяснена как результат сильного влияния на длину свободного пробега электронов химического и конфигурационного беспорядка. Беспорядок в расположении атомов приводит к тому, что электроны проводимости в аморфных сплавах испытывают более частое рассеяние, чем в кристаллических аналогах. Для большинства аморфных металлов наблюдается близость значения электросопротивления к величине электросопротивления аналогичной по своему составу жидкости. В случае аморфных ферромагнитных материалов существенное влияние на электрические свойства оказывает магнитное упорядочение. Минимум на кривой зависимости сопротивления от температуры может быть также объяснен, если учесть, что из-за структурного беспорядка в аморфных сплавах всегда существует сильное рассеяние электронов проводимости.

Один из самых важных вопросов, которые возникают при изучении магнитных свойств аморфных металлов, - это вопрос о магнитной структуре

этих металлов и о роли аморфности в формировании магнитного порядка. То, что такой порядок существует в аморфных металлах, является экспериментально установленным фактом.

Коротко остановимся на результатах классификации аморфных магнетиков по типам их магнитной структуры.

### **2.8. Магнитные структуры.**

Установлено, что макроскопически изотропная аморфная структура допускает лишь четыре типа магнитного упорядочения: упорядоченный ферромагнетик; неупорядоченный ферромагнетик; неупорядоченный антиферромагнетик и спиновое стекло. На рисунке 2.3 наглядно представлена структура таких магнетиков. Заметим, что, хотя из теории вытекает возможность существования аморфного антиферромагнетика, экспериментально такого типа магнитного упорядочения для аморфных образцов обнаружено не было. Картины магнитного порядка в аморфном магнетике определяется распределением обменных взаимодействий  $J(r_{ij})$ , локальной одноионной анизотропией  $D$  и соотношением их величия. Простейший модельный гамильтониан имеет вид:

$$H = -\sum_{ij} J(r_{ij}) S_i S_j - D \sum_i (S_i^z)^2 \quad (2.9)$$

Когда обменные взаимодействия  $J(r)$  положительны и  $J \gg D$ , в системе устанавливается ферромагнитное состояние. Такие свойства обнаруживают сплавы типа переходной металл - металлоид. В случае  $J < D$ , как показали теоретические и экспериментальные исследования, в системе с  $D > 0$ ,  $J > 0$  устанавливается состояние типа неупорядоченного ферромагнетика. Такое поведение обнаруживают аморфные сплавы типа переходной металл - редкоземельный металл. Так как влияние одноионной анизотропии велико, то для намагничивания таких систем требуются достаточно большие магнитные поля ( $10^3 - 10^4$  Э).

Если обменные взаимодействия  $J(r_{ij})$  ближайших соседей преимущественно отрицательны, то в таких системах осуществляются магнитные состояния типа спинового стекла. Типичными представителями таких структур являются окисные соединения и полимеры. Таким образом, магнитная структура аморфного магнетика определяется распределением обменных взаимодействий  $J$  и анизотропией  $D$ .

### **2.9. Влияние аморфности металла на магнитное состояние.**

Химический и структурный беспорядок в расположении атомов приводит к возникновению флуктуации всех параметров магнитной подсистемы. Наиболее важное влияние на магнитное состояние оказывают флуктуации обменных взаимодействий, магнитного момента и одноионной анизотропии.

Флуктуации обменных взаимодействий определяются зависимостью интегралов обменного взаимодействия от расстояния между атомами и от конфигурации их связей. Флуктуации одноионной анизотропии есть следствие флуктуации кристаллических полей.

В настоящее время не существует последовательной теории влияния аморфности структуры на степень магнитного порядка. Для приближенного описания свойств аморфного магнетика часто используют так называемую стохастическую модель. В ней предполагается, что спины локализованы в узлах правильной кристаллической решетки, а обменные интегралы являются случайными величинами. При этом в модели не учитывается топологический беспорядок. Стохастическая модель обычно рассматривается в приближении молекулярного поля. Гамильтониан взаимодействия может быть представлен в виде:

$$H = -\sum_{ij} J(r_{ij}) S_i S_j - \mu_B g H \sum_i S_i^z \quad (2.10)$$

где  $J_{ij}$  - флуктуирующие обменные интегралы;  $S_i$ ,  $S_i^z$  - операторы  $i$ -го спина и его  $z$ -компоненты;  $\mu_B$  - магнетон Бора;  $H$  - внешнее поле, направленное

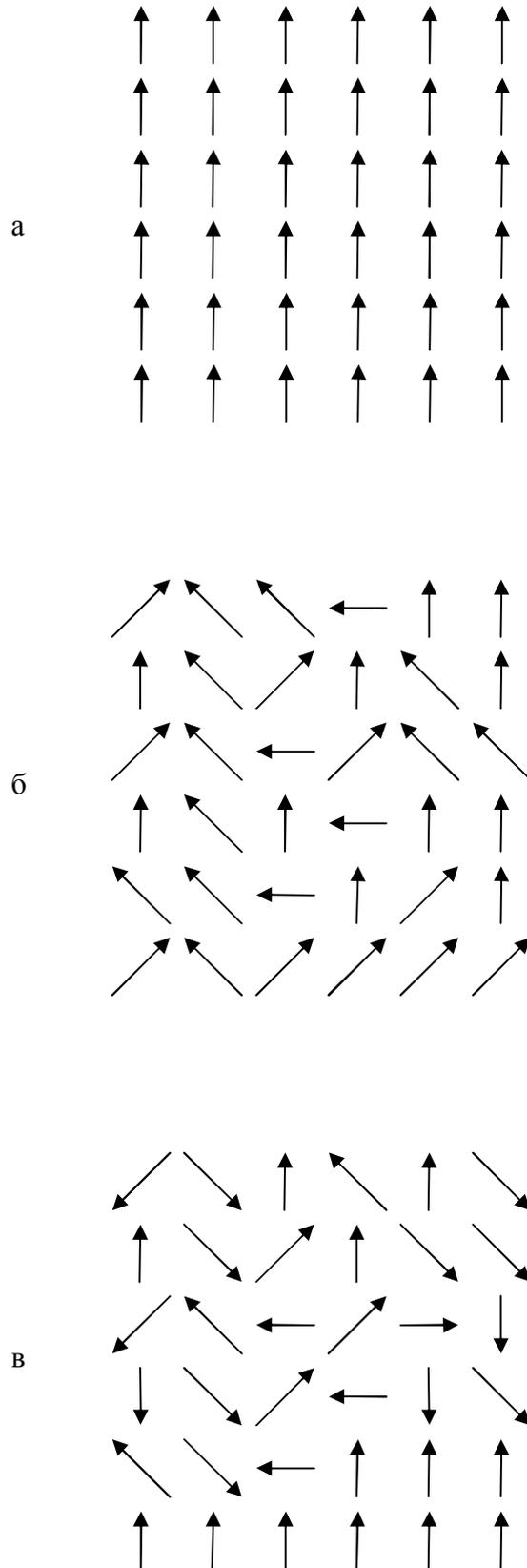
вдоль оси  $z$ ;  $g$  - фактор Ланде. В этом выражении предполагается, что  $J_{ij}$  зависит только от расстояния между соседними спинами. Но в реальной ситуации  $J_{ij}$  зависят также от топологии окружения. Поэтому стохастическая модель носит лишь очень приближенный характер и далеко не всегда дает адекватное описание магнитных свойств аморфного металла.

### **2.10. Магнитные возбуждения в аморфных металлах.**

Известно, что в трансляционно-инвариантной среде магнитные возбуждения описываются блоховскими плоскими волнами. Аморфная среда не является трансляционно-инвариантной на межатомных расстояниях. Поэтому магнитные возбуждения не могут быть описаны блоховскими плоскими волнами. Каждое возбужденное состояние в случае аморфного магнетика может быть описано в общем случае пакетом спиновых волн. Однако, когда длина спиновой волны становится достаточно большой по сравнению с радиусом первой координационной сферы, она не чувствует дискретность строения атомной структуры, и справедливо приближение сплошной среды. Для адекватного описания магнитного возбуждения в аморфной структуре необходимо учитывать как флуктуации обменного взаимодействия, так и флуктуации анизотропии. Расчеты показывают, что закон дисперсии волн магнитного возбуждения для аморфных и кристаллических магнетиков различен. Теоретические результаты находятся в хорошем согласии с экспериментом. Вместе с тем, пока не существует единой теории, объясняющей зависимость закона дисперсии от температуры.

### **3. НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ.**

Аморфные полупроводниковые материалы - это твердотельные системы с преимущественно ковалентной химической связью, для которых характерно наличие ближнего порядка (скоординированного расположения ближайших соседей) при отсутствии дальнего порядка, т.е. трансляционной симметрии на макроуровне.



**Рис. 2.3. Типы магнитного упорядочения в аморфных структурах, а - упорядоченный ферромагнетик, б - неупорядоченный ферромагнетик, в - спиновое стекло.**

Для аморфных полупроводников, как и для кристаллических, характерно наличие запрещенной зоны (0,01 - 3,5 эВ), т.е. области энергетического спектра электронов, где плотность состояний обращается в нуль (за исключением наличия локализованных состояний).

Активное изучение аморфных полупроводниковых материалов началось после второй мировой войны. Первой системой, вызвавшей значительный интерес исследователей и практиков, был аморфный селен, занявший главенствующее место сначала как материал для фотодатчиков, а затем в ксерографии. Позже изучаться и применяться стали так называемые халькогенидные стекла - соединения атомов 2-й, 3-й и 4-й групп системы элементов с халькогенами - элементами 6-й группы (*S, Se, Te*), а в последнее время главным направлением фундаментальных и прикладных исследований стало изучение аморфного кремния, нашедшего применение в производстве элементов для солнечных батарей, стоимость которых существенно ниже, чем при использовании монокристаллического кремния (хотя последний имеет больший коэффициент полезного действия).

Практическое применение получили также аморфные металлосилицидные резистивные сплавы. Аморфный германий используется сегодня лишь в исследовательских целях.

### **3.1. Топологически неупорядоченные полупроводники, существующие представления.**

Неупорядоченные материалы (стекла и аморфные тела, расплавы, полимеры, биологические среды и т. д.) представляют собой важный класс объектов. Оказалось, что несмотря на хаос, с которым обычно ассоциируется их структура, для стекол и аморфных тел различной природы (полупроводниковых, диэлектрических, металлических) есть универсальный пространственный масштаб  $\sim 1$  нм — параметр порядка, который может сыграть для теории столь же важную роль, как элементарная ячейка для кристаллов. Беспорядок в неупорядоченных телах не абсолютный — присущая

кристаллам периодичность в расположении атомов сохраняется в пределах нескольких координационных сфер, а далее каким-то образом нарушается. Характер нарушения порядка позволяет отличить стекла от аморфных тел по виду функции корреляции структуры. Неоднородности, о которых идет речь, не экзотические единичные образования, не аналоги дефектов в кристаллах, а фрагменты, из которых целиком построены аморфные тела и стекла. Пространственная неоднородность неупорядоченных тел с характерным масштабом  $\sim 1$  нм приводит к появлению универсальных характерных особенностей в колебательных свойствах, меняет механизм релаксации электронного возбуждения, определяет специфику переноса зарядов.

С точки зрения фундаментальной науки проблема структуры аморфных тел и стекол является одной из основных в физике твердого тела. Как устроен мир в условиях беспорядка, с которым обычно ассоциируют эти вещества? Ответить на этот вопрос ничуть не проще, чем на многие фундаментальные вопросы астрофизики и физики элементарных частиц.

Из всех состояний вещества своим геометрическим порядком в расположении атомов на достаточно больших расстояниях резко выделяется только кристаллическое состояние. Это позволило достичь крупных успехов в познании кристаллического состояния экспериментальными методами и создать удовлетворительные теоретические модели. Однако некристаллические материалы (а это огромное множество используемых в практике аморфных тел, стекол и жидкостей) не обладают такой упорядоченностью, если подходить к ним с "кристаллическими" мерками. Создается ощущение, что никакой универсальности в их строении нет, и единственное, что можно сделать — изучать каждое вещество, пытаясь построить модель его структуры и найти индивидуальные признаки для управления свойствами. Подход этот не выглядит продуктивным, но широко распространен.

Хорошо известно, что все аморфные материалы с самыми различными типами ближнего порядка (ковалентные сетки, металлические стекла, полимеры и др.) имеют ряд общих свойств. Это линейная по температуре теплоемкость и

квадратичная — теплопроводность при температурах  $\leq 1K$ , избыточная плотность колебательных состояний при  $T \sim 5-20$  К, закон Фогеля-Фулчера для релаксационных свойств при высоких температурах, правило 2/3 для соотношения между температурами стеклования и плавления и др. Наличие таких универсальных закономерностей позволяет сделать предположение, что они основаны на общих особенностях строения аморфных материалов.

В настоящее время существуют многочисленные модели структуры аморфных тел, которые в той или иной мере объясняют закономерности, наблюдаемые в экспериментах. Наиболее признанной из них, описывающей низкоэнергетические особенности колебательных возбуждений, является в настоящее время модель мягких потенциалов, которая возникла как обобщение феноменологической модели двухуровневых систем. Однако микроскопическая природа мягких потенциалов остается неясной и не объясненной до сих пор.

Не прекращаются попытки описать аморфные тела и стекла как "плохие" кристаллы. Предполагается, что они квазикристаллически: расстояния между соседними атомами хотя и флуктуируют беспорядочно, но в среднем мало отклоняются от среднего значения. В этом случае можно ввести такую координатную шкалу, в которой потенциал цепочки приблизительно периодичен. Одним из первых такой подход использовал А.И. Губанов еще в начале шестидесятых годов. Однако в 1998 году С. Александер вновь предлагает использовать разложение Коши-Борна для описания аморфных тел. Тем не менее, он понимает (этому посвящена значительная часть обзора), что главным препятствием является невозможность определить "опорное" состояние, относительно которого производится разложение.

Нам кажется, что надо отказаться от квазикристаллических в смысле представлений о структуре аморфных тел. Физические свойства и геометрия аморфных материалов тесно связаны между собой. Беспорядок в аморфных телах является топологическим, а топологические дефекты невозможно ликвидировать малыми перемещениями атомов — для этого требуется глобальная перестройка структуры.

Основой для новых подходов к теоретическому описанию аморфных тел и стекол может стать осознание того факта, что беспорядок в аморфных телах и стеклах не абсолютный — присущая кристаллам периодичность в расположении атомов сохраняется в пределах нескольких координационных сфер, а далее каким-то образом нарушается. Расстояние, на котором еще сохраняется упорядоченность, можно характеризовать радиусом корреляции структуры  $R_c$ . По различным оценкам в аморфных и стеклообразных материалах величина  $R_c$  составляет  $\sim 1$  нм. Здесь уместно заметить, что характер нарушения упорядоченного расположения атомов внутри нескольких координационных сфер отличен для аморфных тел и стекол. В стеклах нарушение порядка происходит сравнительно плавно (функция корреляции структуры  $F(R)$  экспоненциальная), в то время как аморфные материалы состоят из достаточно совершенных маленьких кристаллитов ( $F(R)$  гауссова). Характерный вид функций корреляции структуры определяется из данных комбинационного рассеяния. На масштабах, намного больших  $R_c$ , аморфное тело хорошо описывается как континуальная среда, для которой многие достижения обычной кристаллофизики вполне применимы. Ситуация здесь похожа на фрактальное описание: на малых размерах существуют фрактонь, на больших расстояниях — континуальная среда.

Эксперименты давно свидетельствуют о наличии каких-то универсальных структурных образований на масштабах  $\sim 1$  нм. Об этом говорят данные рентгеноструктурных исследований (первый острый дифракционный максимум), малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, данные темнопольной электронной микроскопии, рассеяние нейтронов, комбинационное рассеяние света. Но, судя по многочисленным публикациям, подавляющее большинство экспериментаторов и теоретиков при анализе экспериментальных данных пока не принимают во внимание это фундаментальное свойство аморфных тел.

Наверное, самым главным аргументом против использования представлений о существовании неоднородностей структуры с масштабом  $\sim 1$

ним является вопрос о том, как устроены границы между ними. Предложенная еще Лебедевым микрокристаллитная теория строения стекла осталась непризнанной именно потому, что вопрос об устройстве границ между кристаллитами не был решен. Многие физики представляют границы как некий аморфизованный слой толщиной порядка нескольких межатомных расстояний. О его структуре можно только фантазировать.

Между тем давно уже развиваются подходы, связывающие топологический беспорядок в аморфных телах с наличием характерных элементов структуры — дисклинаций. Один из них связан с именами Клемана, Садока, Лихачева. Их модель исходит из предположения, что аморфное тело можно описать как тело с упорядоченной структурой в искривленном пространстве. Разупорядоченность возникает после отображения кристалла из искривленного пространства в реальное евклидовое. Это отображение невозможно осуществить без искажений, приводящих к потере порядка. Но искажения не есть произвольные нарушения упорядоченности — они возникают по вполне определенным законам, а именно за счет появления линейных дефектов поворотного типа — дисклинаций, которые приводят к топологической разупорядоченности структуры аморфных тел.

Другой подход, связанный с именами Ривира, Нельсона, Сетны, основан на введении неабелевского калибровочного поля, которое позволяет учесть инвариантность структуры аморфных тел по отношению к локальным поворотам. Подобные поля также связаны с дисклинациями; их тензор напряженности пропорционален тензору плотности дисклинаций.

Оба подхода связаны между собой. Неэвклидова геометрия может быть описана на языке, представляющем собой частный случай неабелевских калибровочных полей; тензор кривизны пропорционален тензору напряженности поля.

Введение дисклинаций помогает преодолеть противоречие между двумя главными требованиями, определяющими структуру: минимизацией локальной энергии и наиболее плотного заполнения пространства. Плотность

дисклинаций в аморфном теле должна быть очень велика, а расстояние между ними — порядка нескольких межатомных. Дисклинаций разбивают аморфное тело на области, в которых в значительной степени сохраняется кристаллический порядок.

Итак, физики измерили масштаб неоднородностей, оказавшийся равным  $\sim 1$  нм, а математики предложили модель границ для таких неоднородностей. В свою очередь то, что стеклу на масштабах  $\sim 1$  нм присущ кристаллический порядок, мы показали еще в 1977 году.

Неоднородности, о которых идет речь, не экзотические единичные образования, не аналоги дефектов в кристаллах, а фрагменты, из которых целиком построены аморфные тела и стекла. В этом смысле их можно считать аналогами элементарной ячейки кристаллов.

Пространственная неоднородность аморфных тел и стекол с характерным масштабом  $\sim 1$  нм приводит к появлению универсальных характерных особенностей в колебательных свойствах, меняет механизм релаксации электронного возбуждения, определяет специфику переноса зарядов.

Как мы уже отмечали, в стеклах имеется избыточная (по сравнению с дебаевской) плотность колебательных состояний (ПКС) в области энергий 2-10 meV (3-15 K). Избыточная ПКС выглядит как пик, который в максимуме превышает дебаевскую ПКС при этой энергии в 2-6 раз в разных материалах. Избыточная ПКС наблюдается во всех стеклах; она проявляется в низкоэнергетических спектрах неупругого рассеяния нейтронов, низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния ("бозонный пик"), дальнего ИК поглощения, а также в низкотемпературной теплоемкости и теплопроводности. Мы считаем, что есть все основания связывать избыточную ПКС в стеклах в области 3-15 K с наличием в них характерной длины — радиуса среднего порядка, имеющего масштаб  $\sim 1$  nm. Низкочастотные колебательные возбуждения, ответственные за избыточную ПКС, локализованы в нашей модели на нанонеоднородностях структуры. Имеется также ряд экспериментов на модельных объектах, подтверждающих принципиальную возможность такого механизма

возникновения избыточной ПКС. Другие авторы проанализировали данные по низкотемпературной теплопроводности широкого круга стекол и пришли к выводу, что в области плато выполняется критерий Иоффе-Регеля для локализации фононов:  $\lambda \approx l$ , где  $l$  — длина свободного пробега, определяемая в режиме сильного рассеяния размером неоднородности структуры, а  $\lambda$  — длина волны фонона. Сравнивая эти данные с результатами измерений теплопроводности в агрегатах, где локализация проявляется на масштабе, равном корреляционной длине структуры, они определили длину корреляции для стекол, которая оказалась равной 10-30 Å. Распределение нанонеоднородностей по размеру может быть описано логнормальной функцией с универсальным значением дисперсии логарифма частоты  $\sigma = 0.48$ .

Низкоэнергетические особенности колебательных спектров стекол могут существенным образом влиять на свойства стекол не только при низких, но и при высоких  $T$ , вплоть до температуры стеклования. Так, вклад низкоэнергетических фононов в величину среднеквадратичных тепловых колебаний атомов усилен фактором, равным обратному квадрату частоты колебаний. В результате, в стеклах наличие избыточной низкоэнергетической ПКС, которая интегрально составляет величину 10%, увеличивает амплитуду тепловых колебаний на 30-40% по сравнению с соответствующими кристаллами при той же температуре. В точке стеклования амплитуда тепловых колебаний оказывается весьма близкой к ее значению в соответствующих кристаллах при температуре плавления. Найденное с учетом критерия Линдемана соотношение между температурами стеклования и плавления в материале одного и того же химического состава определяется параметрами избыточной низкоэнергетической ПКС: ее амплитудой, положением максимума, а также универсальным значением дисперсии логарифмически нормального распределения по частоте избыточной ПКС. Отношение  $T_g/T_m$  оказалось весьма близким к  $2/3$  — известному эмпирическому правилу. В таких материалах, как аморфный кремний и германий, нет избыточной ПКС в низкоэнергетической области спектра: бозонный пик фактически сливается с

линией ТА-моды. Соответственно, эти материалы не стеклуются, при охлаждении ниже температуры плавления происходит их быстрая кристаллизация в соответствии с тем, что в них в отличие от стекол амплитуда тепловых колебаний близка к значению в кристаллическом состоянии.

В аморфных телах и стеклах физика релаксации возбуждений кардинально меняется по сравнению с кристаллами. В средах с пространственной дисперсией свойств энергия возбуждения локализуется на масштабах порядка радиуса корреляции структуры. Передача энергии от электронной подсистемы к ионному остову осуществляется в два этапа: на первом происходит генерация высокочастотных локальных фононов в области, ограниченной радиусом корреляции структуры  $R_c$ , а лишь затем, через некоторое время задержки, идет перекачка энергии в длинноволновые колебания. Локализованные фононы "заперты" внутри области корреляции структуры и обладают своеобразным спектром, зависящим от характерного размера (присутствуют только фононы с волновыми числами от  $k_{\max} \sim k_d$  до  $\sqrt{k'} \sim 1/R_c$ ). Избыточная энергия, связанная с локальными колебаниями, расплывается только за счет фонон-фононного взаимодействия и время локализации может на порядки превысить характерные фоновые частоты. Такое замедление отвода энергии приводит к интересному явлению — структурным перестройкам в аморфных материалах и стеклах под действием света сколь угодно малой интенсивности — каждый поглощенный квант может изменить структуру той нанообласти, где произошел акт поглощения. Такие структурные изменения наблюдались наиболее ярко в халькогенидных стеклах, а в той или иной мере — во всех других стеклах и аморфных материалах. Наиболее последовательно и полно объясняет экспериментальные данные модель локального разогрева.

Нанонеоднородности обнаруживают себя и в экспериментах по токопереносу. Обычно температурная зависимость проводимости имеет вид плавной кривой с уменьшающейся при понижении температуры величиной энергии активации. Как правило, это интерпретируется несколькими экспоненциальными участками, соответствующими известным механизмам переноса заряда: по зоне

делокализованных состояний; по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми и по состояниям выше уровня Ферми материала. Однако приведенный нами анализ многочисленных экспериментальных результатов показал, что в целом ряде случаев температурная зависимость проводимости материала может быть представлена не суммой двух, трех или более экспонент с разными энергиями активации, а совсем иначе, в виде обратного закона Аррениуса.

Феноменологически обратный закон Аррениуса для температурной зависимости проводимости может быть получен, если учесть флуктуации потенциала и пространственные флуктуации подвижности. Тогда, рассмотрев задачу о проводимости сильно неоднородной среды в рамках теории протекания, получим, что в проводимости эффективно участвуют лишь носители, расположенные в узком энергетическом интервале  $kT$  вблизи уровня протекания  $E_c$ , соответствующего возникновению критического проводящего кластера. Заметим, что обратный закон Аррениуса давно известен для температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции в неупорядоченных материалах, в частности для аморфного кремния и халькогенидов. Объясняют этот закон конкуренцией излучательного и безизлучательного каналов рекомбинации. Перенос заряженных носителей и их рекомбинация в неупорядоченных твердых телах тесно связаны между собой.

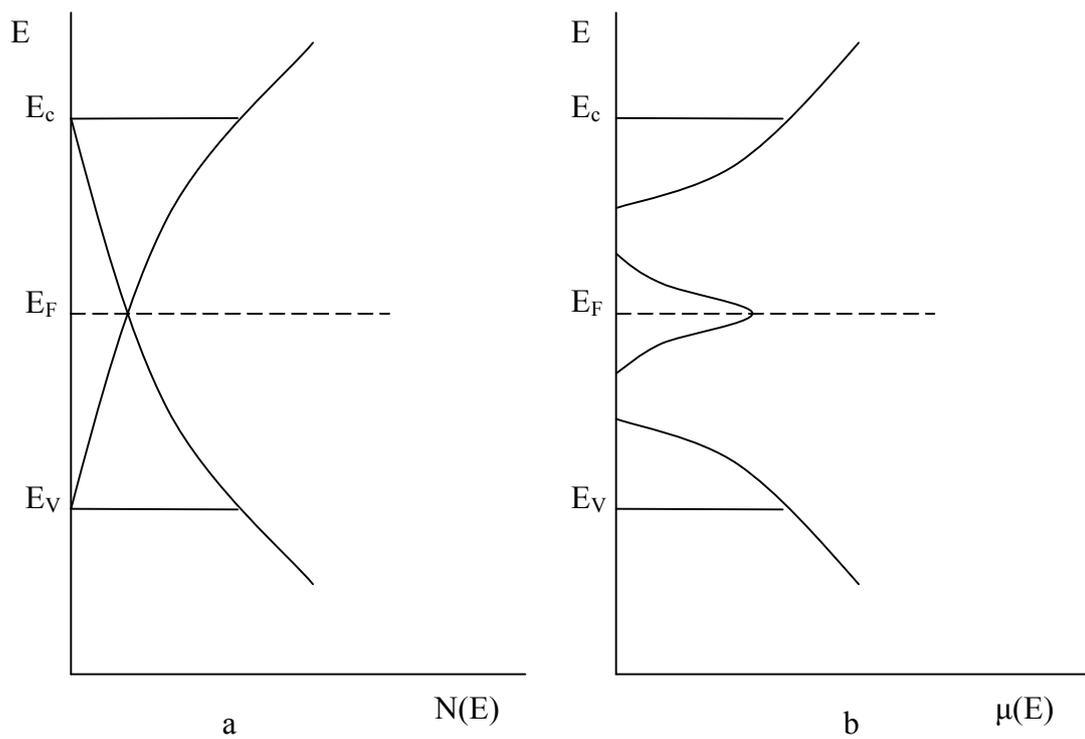
Таким образом, несмотря на хаос, с которым обычно ассоциируется структура разупорядоченных материалов, в них есть универсальный пространственный масштаб, параметр порядка, характерный для аморфных тел и стекол различной природы (полупроводниковых, диэлектрических, металлических). Размерные эффекты определяют наблюдаемые в экспериментах особенности в колебательных свойствах, релаксации электронного возбуждения, переносе зарядов. Континуальное описание для аморфных тел и стекол применимо только на масштабах, превышающих характерные корреляционные длины.

### **3.2. Зонная структура.**

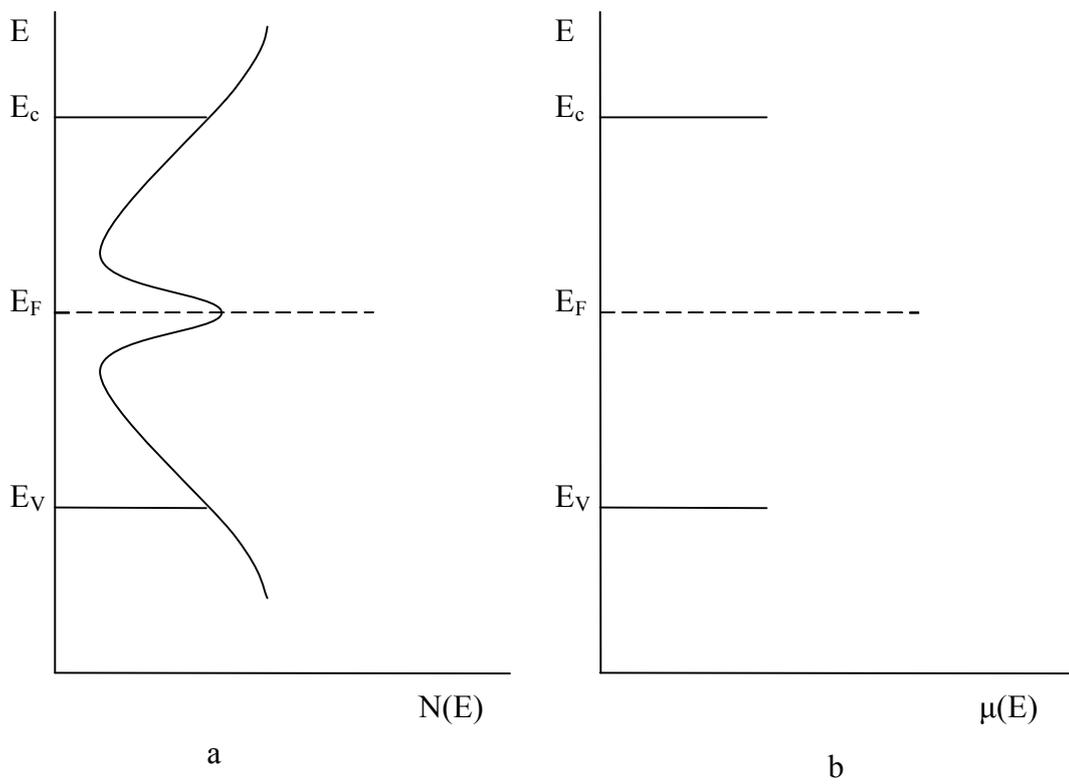
Энергетический спектр электронных состояний аморфных полупроводников подобен зонной структуре кристаллических. Внешние, валентные электроны образуют систему насыщенных ковалентных связей между ближайшими соседними атомами. Однако наличие разупорядоченности (отсутствие дальнего порядка или трансляционной симметрии) вызывает ряд специфических особенностей. Края зоны проводимости и валентной зоны аморфных полупроводников включают локализованные состояния, отделенные от распространенных подвижными (в смысле зависимости от реализуемой конфигурации) краями. Края зон могут быть резкими или плавными (хвосты плотности состояний). При этом могут иметь место запрещенная зона с нулевой плотностью состояний или перекрытие разрешенных зон (рис.3.1). В последнем случае вблизи уровня Ферми часто реализуется весьма малая плотность состояний: такую область называют псевдощелью. Вдобавок к этому локальные дефекты типа "болтающихся" связей (неспаренные валентные электроны) создают энергетические уровни в запрещенной зоне - локализованные состояния, которые при большой концентрации таких дефектов могут образовывать распространенные состояния типа известных примесных зон. Наличие таких состояний существенно влияет на процесс генерации и рекомбинации носителей заряда, а следовательно, на электрические и оптические параметры материала. Модель плотности состояний реального аморфного полупроводника представлена на рисунке 3.2. Края зоны проводимости и валентной зоны содержат локализованные состояния, что изменяет плотность состояний в разрешенных зонах. В случае, когда имеет место перекрытие функций плотности состояний зоны проводимости и валентной зоны, говорят о наличии щели подвижности (псевдощели), так как плотность состояний в этом энергетическом интервале много меньше, чем в знакомых по кристаллической модели разрешенных зонах. Обычно в аморфных полупроводниках оборванные связи формируют весьма мощные примесные зоны в щели подвижности. Соответственно, степень неупорядоченности, а

отсюда и концентрация "болтающихся" связей, оказывают решающее влияние на положение уровня Ферми, концентрацию носителей тока и, следовательно, на электрические и оптические характеристики аморфного полупроводника. Для описания аморфного полупроводника была построена модель "идеального ковалентного стекла". Эта модель представляет собой хаотическую сетку, не имеющую дальнего порядка (трансляционной симметрии), но с идеальным ближним порядком. Это означает, что позиции ближайших соседей строго скоррелированы, а их валентные электроны образуют систему насыщенных ковалентных связей. При этом направления связей скоординированы подобно тому, как это имеет место в кристаллах. Такое стекло не должно иметь структурных дефектов, а в реальном случае требование насыщенности ковалентных связей обуславливает выбор конфигурации, соответствующей минимальному числу «болтающихся» связей. Экспериментально показано, что лучше всего таким требованиям удовлетворяет пленка аморфного кремния, напыленная в вакууме на холодную (около  $150^{\circ} K$ ) подложку из силикатного стекла или монокремния.

Модель "идеального стекла" при расчете энергетического спектра электронов приводит к зонной структуре, характерной для кристаллического материала, при этом наличие неспаренных валентных электронов проявляется появлением локализованных состояний в запрещенной зоне. С ростом разупорядоченности зона запрещенных энергий будет уменьшаться как за счет образования хвостов плотности состояний разрешенных зон, так и за счет формирования "примесной" зоны из-за перекрытия волновых функций локализованных состояний.



**Рис.3.1. "Хвосты" плотности состояний (а) и образование примесной зоны вблизи уровня Ферми (б).**



**Рис. 3.2 Плотность состояний для реального аморфного полупроводника (а), образование щели подвижности (б).**

### **3.3. Получение аморфных полупроводников.**

Получение полупроводников в аморфном состоянии определяется физико-химическими свойствами материалов и характером фазового перехода жидкость - твердое тело. В случае, когда координационные числа в расплаве и твердом теле одинаковы, возможно получение аморфного вещества как быстрым охлаждением расплава (замораживание структуры жидкости), так и осаждением слоев из неконденсированного состояния на холодную подложку, когда фиксируется некоторое статистическое (газовое) распределение атомов. Естественно, в зависимости от температуры подложки могут происходить более или менее эффективные процессы перераспределения и упорядочения в растущем слое.

В системах, где координационные числа в расплаве и твердом теле различны, термодинамически невозможно получить аморфную фазу при быстром охлаждении. Так, в жидком состоянии германий и кремний имеют координационные числа 6 и являются металлами, тогда как в твердой фазе их координационные числа равны 4 (тетраэдрическая координация) и время перестройки ближнего порядка оказывается достаточным для постройки некоторого дальнего порядка - получаются кристаллические (поликристаллические) образцы. То есть, в отличие от халькогенидов, оксидных стекол и металлических стекол, аморфные "алмазоподобные" полупроводники стеклами не являются и могут быть получены лишь из неконденсированного состояния. Последние сообщения о лазерной аморфизации кремния не противоречат этой концепции, ибо в описанном процессе происходят мгновенное испарение и осаждение нескольких монослоев кремния на холодную подложку, что аналогично процессу напыления.

Наиболее популярными в плане практического применения сегодня являются пленки аморфных кремния и карбида кремния, легированные водородом. Пленки  $\alpha\text{-SiC:H}$  получают высокочастотным плазменным

разложением из смеси газов: моносилана  $SiH$  и метана  $CH_4$  с добавками  $PH_5$  и  $BH_3$ . Продукты разложения газовой смеси осаждаются на подложку с регулируемой температурой. Слои  $\alpha$ - $Si:H$  получают методом ионно-лучевого распыления кластеров. Сущность метода заключается в электронно-лучевом испарении кластеров, содержащих  $10^2 - 10^4$  атомов кремния от источника, нагретого до  $2200^\circ C$ . Далее кластеры конденсируются через сопло и ионизируются. Ускоряемые электростатически заряженные кластеры бомбардируют подложку. Для наводороживания формируемого слоя процесс происходит в атмосфере находящегося при низком давлении газообразного водорода. При этом связи  $Si-H$  образуются непосредственно на поверхности роста слоя. С ростом давления уменьшается число остающихся "болтающихся" связей, что ведет к росту оптической щели и росту удельного сопротивления получаемого материала.

Распространенный метод получения пленок гидрогенизированного аморфного кремния - это высокочастотное ионно-плазменное распыление исходного кремния в атмосфере смеси аргона и водорода. Данный метод применяется для создания аморфных слоев в интегральной кремниевой технологии. Этот метод более безопасен по сравнению с разложением моносилана, однако полученные пленки характеризуются большой концентрацией локализованных состояний в запрещенной зоне, что приводит к ухудшению электрических и оптических свойств.

Интересной для исследователей и практиков аморфной системой являются металлосилицидные сплавы, получаемые методом конденсации на относительно холодную подложку (до  $600^\circ K$ ) в вакууме, либо с помощью термического (взрывного) испарения, либо магнетронным распылением. Пленки, получаемые таким образом на основе силицидов переходных металлов, характеризуются широким диапазоном номиналов электросопротивления, экстремально низким (до  $10 \text{ Ом/К}$ ) температурным коэффициентом сопротивления, высокой стабильностью и хорошими частотными

характеристиками, что до последнего времени делало их незаменимыми в СВЧ технике.

Металлосилицидные соединения допускают значительное отклонение от стехиометрии в сторону увеличения металлического компонента, что позволяет существенно варьировать удельное поверхностное сопротивление слоев. Кроме того, дисилицид хрома и сплавы на его основе имеют температурный переход металл - полупроводник, подобный описанному ранее Моттом и Дэвисом. Вопросом стабильности таких слоев является переход аморфный - кристаллический слой, происходящий, как правило, при температуре порядка 400° К. Однако в случае больших электрических нагрузок возможен локальный разогрев небольших областей, ведущий к кристаллизации и необратимому изменению электрических характеристик.

### **3.4. Электропроводность.**

В аморфных полупроводниках различают три механизма электропроводности.

1. Проводимость, связанная с носителями, возбуждаемыми в нелокализованные (распространенные) состояния. Для дырочной проводимости (а она доминирует в специально не легированных полупроводниках) температурная зависимость будет выражаться так:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-(E_c - E_f)}{kT}} \quad (3.1)$$

2. Носители, возбуждаемые в локализованные состояния на краях разрешенных зон, могут совершать перескоки, получая небольшую энергию активации этого процесса. Здесь:

$$\sigma = \sigma_1 e^{-(E_f - E_B + W)/kT} \quad (3.2)$$

где  $W$  - энергия активации перескоков,  $E_B$  - энергия края зоны. Величина  $\sigma$ , по оценкам, в  $10^2$  -  $10^4$  раз меньше чем  $\sigma_0$ .

3. Носители, находящиеся в локализованных состояниях вблизи уровня Ферми, могут совершать туннельные переходы, причем при относительно низких температурах будут доминировать переходы на состояния, наиболее близкие по энергии к начальному, не взирая на их возможно большую удаленность, чем соседние, но имеющие отличную энергию. При этом выражение для величины проводимости может быть записано в виде:

$$\sigma = \sigma_2 \exp[(T_0/T)^{1/4}] \quad (3.3)$$

### 3.5. .Оптические свойства

Край фундаментального поглощения света в аморфных и стеклообразных полупроводниках имеет 3 участка. В области высоких значений коэффициента поглощения  $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ , его зависимость от частоты:  $\alpha = B(h\nu - E_g^{on})/h\nu$ , где  $B \sim 10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1} \text{ эВ}^{-1}$ ,  $E_g^{on}$  - оптическая ширина запрещенной зоны. При  $1 \text{ см}^{-1} < \alpha < 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$   $\alpha = \alpha_0 e^{A h\nu}$ , где  $A = 15 - 20 \text{ эВ}^{-1}$ . При  $\alpha < 1 \text{ см}^{-1}$  поглощение обусловлено дефектами структуры.

В большинстве аморфных и стеклообразных полупроводников наблюдается значительная фотопроводимость  $\sigma_\phi = AL^n$ , где L - интенсивность света;  $0.5 \leq n \leq 1.0$ . Спектральное распределение  $\sigma_\phi$  имеет максимум и пологую длинноволновую ветвь; зависимость  $\sigma_\phi(T)$  имеет максимум в той области T, где  $\sigma_\phi \sim \sigma$ , а при понижении температуры  $\sigma_\phi$  спадает вначале экспоненциально, а затем более полого. Особенности  $\sigma_\phi$  объясняются "прилипанием" и рекомбинацией неравновесных носителей на локальных центрах, непрерывно распределенных по энергии по определенному (в частности, по экспоненциальному) закону. В ХСП наблюдаются ряд специфических явлений, например уменьшение люминесценции в процессе возбуждения, что коррелирует с явлениями фотоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и фотоиндуцированного поглощения света. Эти особенности объясняются наличием заряженных дефектов, которые при низкотемпературном освещении становятся нейтральными и парамагнитными.

### **3.6. Наиболее изученные аморфные полупроводники.**

Практическое применение аморфных и стеклообразных полупроводников разнообразно. Благодаря прозрачности в длинноволновой области спектра ХСП применяются в оптическом приборостроении. Сочетание высокого электросопротивления и большой фотопроводимости используется в электрофотографии, телевизионных передающих трубках типа видикон и для изготовления фототермопластических преобразователей изображений. Эффекты переключения и памяти позволяют получить быстродействующие переключатели и матрицы памяти. Фотолегирующие и обратимость фотостимулированного изменения оптических свойств используются в светорегистрирующих средах для голографии и бессеребряной фотографии. Стимулированное внешними воздействиями изменение растворимости ХСП лежит в основе фото-, электроно- и рентгенорезисторов, фотошаблонов и др. Пленки аморфного *Si* перспективны для построения солнечных батарей, а также для создания эффективных электролюминофоров, электрофотографических устройств, видиконов и других преобразователей изображений.

### **3.7. Аморфный кремний.**

Наиболее широкой областью применения гидрогенизированного аморфного кремния являются фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии, так называемые солнечные батареи. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что максимальная фоточувствительность такого материала хорошо согласуется по спектру с максимумом интенсивности солнечного излучения, а с другой стороны, тем, что стоимость гидрогенизированного аморфного кремния существенно ниже, чем монокристаллических полупроводников. В качестве рабочей области солнечных элементов используется контакт аморфный кремний - металл (чаще всего платина). Альтернативный вариант - это контакт областей аморфного кремния с

различным типом проводимости. Для получения большей эффективности элементы соединяют в батареи путем создания интегральных планарных либо многослойных конструкций.

В настоящее время КПД фотоэлектрических преобразователей на аморфном кремнии достигает в экспериментальных образцах 15%, а в структурах большой площади ( $> 100\text{см}^2$ ) -10%, что хотя и ниже достигаемых в монокристаллических элементах 22%, но компенсируется дешевизной продукции. Кроме солнечных батарей на основе аморфного гидрогенизированного кремния созданы видиконы, электрографические носители информации, а также тонкопленочные полевые МДП - транзисторы с большим ( $>10^3$ ) отношением токов в открытом и закрытом состояниях.

### **3.8. Селен.**

Структура селена в аморфном состоянии в достаточной мере специфична. Это смесь двух структурных элементов. Первый из них - длинные спиральные цепи, второй - восьмичленные кольца. Такие структурные элементы связаны между собой силами типа ван-дер-ваальсовых. Внутри структурных элементов атомы связаны сильным ковалентным взаимодействием. Эта структура обусловлена наличием двух кристаллических модификаций: моноклинного селена, представляющего собой молекулярный кристалл, образованный из гофрированных колец Se, и тригонального, построенного из длинных спиральных цепей. Доказательством именно такой структуры аморфной фазы явился анализ функции радиального распределения, восстановленной по рентгенодифракционным измерениям: число ближайших соседей и радиус первой координационной сферы соответствуют параметрам этих кристаллических форм.

Аморфный селен может быть получен быстрым переохлаждением жидкой фазы, однако большая часть исследований выполнена на пленочных образцах, так как основные области технического применения аморфного

селена - это фотоэлементы, видиконы и активный слой ксерографической аппаратуры.

Работа селенового слоя в электростатическом копировальном процессе заключается в создании замороженных участков, удерживающих спой тонера (мелкодисперсного красящего вещества). Процесс зарядки включает в себя образование электронно-дырочных пар под действием поглощаемых квантов света и их разделение под действием электрического поля.

Фотодатчики на основе аморфного селена получили существенное распространение, однако такие их недостатки, как нестабильность характеристик в процессе длительной эксплуатации и низкое быстродействие, привели к замене их в массовых, и особенно автоматизированных, изделиях на кремниевые фотодиоды и другие структуры.

### **3.9. Халькогенидные стекла.**

Эта группа аморфных материалов охватывает широкий круг химических соединений, характеризующихся тем, что они содержат один или несколько элементов 6-й группы системы элементов - так называемых халькогенов (S, Se, Te).

Стеклообразование возможно при сочетании халькогенов с различными элементами, такими как As, Ge, Si, Pb, Tl, P, Sb, Bi. В качестве модельных и наиболее изученных систем обычно рассматривают As-S и As-Se. Характерной особенностью халькогенидных стекол является возможность существенного отклонения состава от стехиометрического, т.е. соответствующего химической формуле. Для определенной, заданной системы элементов, как правило, невозможно получить стекла любого состава, т.е. существуют определенные области стеклообразования, в пределах которых аморфные материалы могут быть получены быстрым охлаждением расплава. В то же время образцы составов, лежащих вне области стеклообразования, могут быть получены, подобно аморфному кремнию, осаждением из неконденсированного состояния. Стеклообразные халькогенидные соединения являются более

термодинамически устойчивыми, по сравнению с аморфными германием и кремнием. Поэтому их отжиг обычно не приводит к существенным изменениям физических свойств.

Электропроводность халькогенидных стекол в основном подчиняется экспоненциальному закону:  $\sigma = C \exp(-E_g/kT)$ . При этом, хотя величина  $2E_g$  близка к энергии края оптического поглощения, детальное изучение процессов электропроводности заставляет говорить не о собственной проводимости, а о проводимости по распространенным состояниям вблизи края разрешенных зон.

В некоторых веществах малая величина коэффициента  $C$  свидетельствует о преимущественном вкладе прыжковой проводимости по локализованным состояниям вблизи края зоны. Края оптического поглощения халькогенидных стекол интересны тем, что коэффициент поглощения возрастает экспоненциально с ростом энергии фотонов, т.е. описывается спектральным правилом Урбаха (переходы с участием хвостов плотности состояний), а при дальнейшем увеличении энергии зависимость меняется: что характерно для прямых разрешенных переходов зона - зона. При этом величину  $E_g$  естественно, можно считать оптической шириной запрещенной зоны.

Близкие к халькогенидным стеклам свойства обнаруживает еще один класс соединений - тройные соединения типа  $CdGeAs$ , являющиеся изоэлектронными аналогами соединений  $A_3B_5$ , но кристаллизующиеся в структуре халькопирита и образующие стеклообразную фазу при быстром охлаждении расплава.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ.**

Обобщая все сказанное ранее, можно сделать следующие выводы:

1. Аморфные металлические сплавы являются пока сравнительно малоизученными объектами. Наряду с ярко выраженными металлическими свойствами, они в то же время обладают рядом существенных особенностей, которые отличают их от кристаллических металлов. Причиной этому является

топологический и химический беспорядок в расположении атомов, который характерен для аморфных сплавов.

2. Пока не разработана единая модель аморфных металлических сплавов, которая могла бы дать адекватное описание основных свойств АМС. Существующие модели могут описывать лишь определенные свойства аморфной структуры. Поэтому для описания конкретных свойств АМС пользуются конкретными моделями (ХПУЖС, ХПУМС, микрокристаллическая модель, модель Эгами и т.д.).

3. Топологический и структурный беспорядок ведет к тому, что внутренние параметры аморфной структуры испытывают сильные флуктуации. Это особенно сказывается на механических и магнитных свойствах АМС.

4. Аморфные металлы не имеют дефектов структуры, которые характерны для кристаллов. Как следствие этого, они обладают очень высокой прочностью, недостижимой для их кристаллических аналогов.

5. Для аморфных сплавов характерен процесс структурной релаксации, связанный с переходом аморфной структуры в метастабильное состояние. В процессе структурной релаксации происходит изменение многих физических свойств аморфного материала. Процессы кристаллизации и структурной релаксации являются различными физическими процессами. Наиболее наглядно это может быть продемонстрировано при анализе функции радиального распределения.

## **ВОПРОСЫ**

1. Дайте определение аморфного состояния твердого тела.
2. Что такое ближний и дальний порядок в твердом теле?
3. Назовите основные условия стеклообразования.
4. Назовите основные способы получения аморфных сплавов.
5. Что характеризует радиальная функция распределения?
6. Назовите основное отличие понятий "аморфное состояние" и "стеклообразное состояние".
7. Определите понятие структурной релаксации в АМС.
8. Охарактеризуйте виды магнитного порядка в АМС и их связь с характером обменного взаимодействия.
9. В чем заключается основное отличие зонной структуры аморфного полупроводника от его кристаллического аналога.
10. Как связано наличие нестехиометрии халькогенидных материалов со склонностью к образованию аморфного состояния.

*Рекомендуемая литература.*

1. Блейкмор Дж. Физика твердого тела.- И:Мир, 1988.
2. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. - М:Мир, 1982.
3. Аморфные полупроводники / Под ред. М.Бродски. - М:Мир,1982.
4. Physical properties of amorphous materials, eds. D.Adler, V.Schwartz, И.О.Steel, Plenum Press, 1985.
5. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. М: Наука, 1985.
7. Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М: Металлургия, 1991, 160 с.

**Андрей Львович Петров  
Алексей Александрович Гаврилюк  
Сергей Моисеевич Зубрицкий**

# **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

**Учебное пособие**

**Редактор**

Редакционно-издательский отдел  
Иркутского государственного университета