

05.3;07;12

©1994

## РАЗРУШЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПОРЯДКА В КЛАСТЕРИЗОВАННОЙ СТРУКТУРЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ CdGeAs<sub>2</sub>-Mn

*В.Д.Окунев, З.А.Самойленко*

В последние годы появились экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что статистически однородное распределение атомов в конденсированных средах с неупорядоченной структурой, как правило, не реализуется. В реальных объектах, например в аморфных и стеклообразных полупроводниках, в том числе и содержащих один сорт атомов, практически всегда имеет место хотя бы частичная самоорганизация вещества — спонтанная (под влиянием сил химической связи) или вынужденная (при внешних воздействиях). Возникающая в ходе этого процесса кластерная структура дает основание говорить о наличии в образцах, наряду с ближним, и промежуточного порядка в расположении атомов. Эксперименты по управлению кластерной структурой могут служить основой принципиально новых технологий получения стабильных некристаллических веществ [1,2].

Основными методами изучения структуры аморфных и стеклообразных материалов являются дифракционные методы. Дифракционные картины аморфных веществ бедны и мало информативны. На них выявляются один или несколько размытых дифракционных максимумов — гало, служащих обычно основой для построения функций радиального

распределения атомов (ФРРА), и фон, характеристики которого крайне редко используются при обработке экспериментальных данных. Это дает возможность одни и те же результаты объяснять в рамках различных моделей структуры [3]. И лишь в некоторых случаях, например при исследовании аморфного состояния ВТСП  $YBaCuO$  [4,5], когда когерентное рассеяние явно обусловлено участием в этом процессе фрагментов кристаллоподобных плоскостей, расстояния между которыми на порядок превышают средние межатомные расстояния, результаты по дифракции рентгеновских лучей допускают однозначную трактовку. В большинстве же случаев для объяснения результатов необходимо привлечение данных, полученных другими методами исследований [6-12].

Приведенные ниже результаты, показывающие возможность существования аморфных веществ, у которых интенсивность когерентного рассеяния рентгеновского излучения находится на пределе обнаружения, относятся к числу редких исключений, представляющих самостоятельный интерес и наглядно демонстрирующих роль кластеров с промежуточным порядком в расположении атомов в формировании гало.

Исследовались аморфные пленки  $(CdGeAs_2)_{100-x}Mn_x$  ( $0 \leq x \leq 90.9$ ) толщиной 5-9 мкм на стеклянных подложках, полученные методом совместного распыления мишеней на постоянном токе в атмосфере аргона [6]. Дифракционные картины пленок были получены в лучах  $FeK_\alpha$ , рентгеноструктурные данные сопоставлялись с результатами измерений плотности и электропроводности образцов.

На рентгенограммах нелегированных пленок выявляются два диффузных максимума — гало I и II, обусловленные когерентным рассеянием рентгеновских лучей кластерами двух типов с кристаллоподобной упаковкой атомов в виде двумерных образований из фрагментов плоскостей [6], и фон, увеличивающийся с ростом угла рассеяния и возникающий за счет некогерентного (комптоновского) рассеяния излучения межкластерной средой с неупорядоченно расположенными атомами (рис. 1, кривая 1); соотношение интегральных интенсивностей гало II и I равно 0.05-0.15. Доля излучения, рассеивающегося когерентно, составляет примерно 8% от полной интегральной интенсивности рассеянного излучения.

Введение Mn в состав пленок вызывает наблюдавшийся ранее для других примесей [6] быстрый рост интенсивности гало II и соответствующее уменьшение интенсивности гало I; соотношение интенсивностей гало II и I достигает 2.7 при  $x = 10$  (рис. 1, кривая 2), увеличиваясь в 20-60 раз

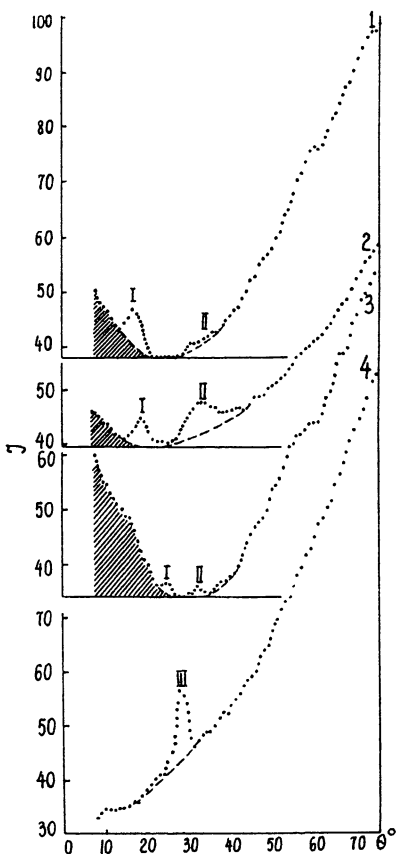


Рис. 1. Эволюция дифракционных кривых аморфных пленок с увеличением концентрации марганца.  $x$ , %: 1 — 0, 2 — 10; 3 — 75.6, 4 — 85.4.

по сравнению с нелегированным  $\text{CdGeAs}_2$ . В соответствии с ранее развитыми представлениями [1,6] следует полагать, что под влиянием марганца значительная часть кластеров основного типа преобразуется в кластеры второго типа с повышенной концентрацией Mn; полное количество кластеров, судя по зависимости  $I_{coh}/I$  от  $x$  в интервале  $0 < x < 10$ , меняется незначительно (рис. 2, кривая 1).

Зависимости физических параметров пленок от концентрации Mn (рис. 2) напоминают исследованные нами ранее "структурные резонансы" в аморфных сплавах  $\text{CdGeAs}_2\text{-Fe}$  [2,9], включая сюда и соответствие некоторых концентрационных интервалов. Однако поведение Mn существенно отличается от поведения Fe в  $a\text{-CdGeAs}_2$ . В первую очередь

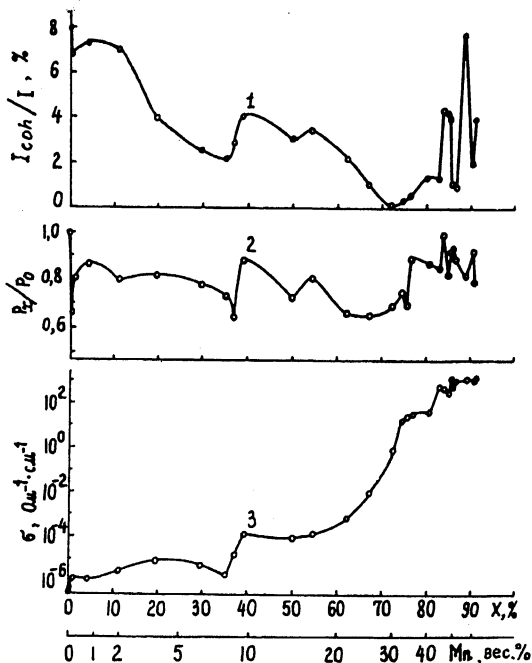


Рис. 2. Сравнение степени упорядоченности аморфной структуры и физических параметров пленок.

1 — интенсивность когерентного рассеяния излучения  $FeK_{\alpha}$ , 2 — пикнометрическая плотность, 3 — электропроводность (при 300 К).

это касается пикнометрической плотности пленок. В концентрационной зависимости плотности (рис. 2) имеется три достаточно глубоких минимума (при  $x = 0.3, 37$  и  $65$ ), в которых плотность достигает порядка  $0.65$  от плотности нелегированных образцов; другие (при  $x = 11; 30$  и  $76$ ) выражены слабее. В отличие от сплавов  $CdGeAs_2-Fe$ , для которых в области структурных резонансов плотность увеличивалась в  $1.5-2$  раза по сравнению с нелегированными пленками, здесь она во всех случаях ниже плотности исходного состояния. В отличие от системы  $CdGeAs_2-Fe$ , в которой величина электропроводности в интервале  $3 < x < 15$  выше на  $5-8$  порядков по сравнению с нелегированным стеклообразным  $CdGeAs_2$ , влияние Mn на электропроводность  $d-CdGeAs_2$  при  $x < 60$  слабое; единственная хорошо заметная немонотонность в поведении  $\sigma$  находится в интервале  $x = 20 - 40$ .

Основные различия в поведении марганца и железа в стеклообразном  $CdGeAs_2$  мы связываем с более широким набором валентных состояний марганца по сравнению с железом.

Зависимость интегральной интенсивности когерентного рассеяния от концентрации марганца (рис. 2, кривая 1) демонстрирует отчетливо выраженную тенденцию к разупорядочению структуры при  $x \leq 76$ , за исключением интервалов, где  $I_{coh}/I$  меняется немонотонным образом с изменением  $x$ .

В интервале  $72 \leq x \leq 76$   $I_{coh}$  в 70–80 раз меньше по сравнению с соответствующим значением для нелегированных пленок и составляет примерно 0.1% от полной интенсивности рассеянного излучения. Разрушение кластерной структуры здесь имеет катастрофический характер. Наблюдавшиеся нами ранее фазовые переходы в аморфных сплавах [1,2,6] осуществлялись после частичного разупорядочения структуры, проявлявшегося в некотором уменьшении интенсивности когерентного рассеяния и плотности аморфных сплавов. Однако полного разрушения кластерной структуры при этом не происходило. В данном случае существование двух структурных состояний заканчивается в интервале  $72 < x < 76$ , характеризующем наиболее разупорядоченной структурой, когда практически невозможно вообще утверждать что-то о существовании каких-либо кластеров.

В этом интервале концентраций Mn интенсивность диффузных максимумов, обусловленных когерентным рассеянием рентгеновских лучей от упорядоченно расположенных атомов, близка к нулю, что свидетельствует о значительном уменьшении количества и размеров кластеров — областей с оптической когерентностью. Увеличение же интенсивности малоуглового диффузного рассеяния (*заштрихованная область* на рис. 1) для кривой 3 по сравнению с 1, 2, 4 означает, что измельчение кластеров с разрушением в конечном итоге кластерной структуры сопровождается усилением беспорядка не только в промежуточном, но и в ближнем порядке.

При более высокой концентрации Mn вместо двух гало на рентгенограммах возникает новое и теперь уже единственное гало (рис. 1, кривая 4), обусловленное формированием кластеров нового типа. Одновременно происходит переход пленок в состояние с металлической проводимостью ( $\sigma \simeq 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Таким образом, разупорядочение предшествует концентрационному фазовому переходу.

### Список литературы

- [1] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // ФТТ. Т. 31. В. 9. С. 257–259.
- [2] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Писма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. В. 1. С. 42–45.
- [3] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.

- [4] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Изв. РАН. Сер. Неорганические материалы. 1992. Т. 28. В. 4. С. 847-852.
- [5] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. В. 10. С. 2811-2815.
- [6] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. В. 1. С. 2-27.
- [7] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 17. С. 1621-1625.
- [8] Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 5. С. 1344-1352.
- [9] Окунев В.Д. // ФТТ. 1992. Т. 34. В. 4. С. 1263-1269.
- [10] Загаров В.П., Герасименко В.С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. Киев: Наукова думка, 1976. 280 с.
- [11] Закус Ю.Р. Дефекты в стеклообразном состоянии. Рига: Зинатне, 1984. 202 с.
- [12] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.

Донецкий  
физико-технический  
институт

Поступило Редакцию  
13 февраля 1994 г.

---