

©1994 г.

## ВЫСОКОБОРИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

*О.А.Голикова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 13 декабря 1993 г. Принята к печати 19 декабря 1993 г.)

Исследованы механизмы проводимости, рентгеновские эмиссионные спектры и теплопроводность соединений бора типа  $MV_{66}$  ( $M$  — редкоземельный элемент) в области их гомогенности. Показано, что независимо от состава их свойства подобны аналогичным свойствам аморфных полупроводников.

### 1. Введение

Вещества, по своей структуре занимающие некоторое промежуточное положение между аморфными твердыми телами и кристаллами, в настоящее время вызывают значительный интерес. С «аморфной» стороны — это квазикристаллы <sup>[1,2]</sup> — металлические сплавы с ориентационным икосаэдрическим упорядочением. С «кристаллической» — вещества нестехиометрического состава с высокой плотностью статически распределенных в решетке точечных дефектов, первым из которых был исследован сульфид церия  $Ce_{3-x}S_4$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ) <sup>[3]</sup>. Для сульфида церия и твердых растворов на его основе авторы работы <sup>[4]</sup> идентифицировали проводимость с переменной длиной прыжка, а также наблюдали спектр вблизи края поглощения, подчиняющийся закону Урбаха. Таким образом, было установлено, что, начиная с некоторой критической плотности точечных дефектов ( $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), свойства кристаллов становятся «аморфноподобными».

Наряду с кристаллами нестехиометрического состава интересны также кристаллы с неупорядоченностью другого типа — на уровне элементарных ячеек, содержащих сотни атомов (бор и высокобористые соединения) <sup>[5]</sup>. Здесь неупорядоченность структуры обусловлена вариациями ближнего порядка, которые в свою очередь обусловлены икосаэдрическим строением этих кристаллов. Как известно, построение трехмерных периодических структур из правильных икосаэдров невозможно.

Среди высокособористых соединений, однако, известны вещества, имеющие области гомогенности и, соответственно, плотность нестехиометрических дефектов  $\sim 10^{21} \text{см}^{-3}$ . Поэтому можно ожидать, что их свойства будут определяться некоторой «суперпозицией» неупорядоченностей двух различных типов. Для того чтобы определить роль каждой из них, были исследованы соединения  $\text{MB}_{66}$  (M — редкоземельные элементы), имеющие области гомогенности и обладающие сложной структурой высокособористых полупроводников.

## 2. Свойства соединений $\text{MB}_{66}$

**2.1. Кристаллическая структура.** Соединения  $\text{MB}_{66}$  (здесь M — все редкоземельные элементы, кроме La, Ce, Pr, Nd, Eu) кристаллизуются в кубической гранцентрированной решетке с пространственной группой  $Fm\bar{3}c$ . В элементарной ячейке содержится 1584 атома бора и 24 атома металла. Основная структурная единица — суперикосаэдр  $B_{12}(B_{12})_{12}$ , причем имеются две его ориентации, отличающиеся поворотом на  $90^\circ$ . Кристаллическая решетка состоит из двух подрешеток, построенных из этих суперикосаэдров (рис. 1), а в пустотах (каналах вдоль оси 5-го порядка) находятся конфигурации вида  $\text{MB}_{36}$  и  $\text{MB}_{48}$ . Эффективный радиус бора последовательно возрастает как функция расстояния от центра икосаэдра (рис. 2).

Как следует из данных, приведенных выше и в работе [5], для кристаллов  $\text{MB}_{66}$  характерны вариации ближнего порядка: неупорядоченность структуры на уровне элементарной ячейки [в целом длина связи

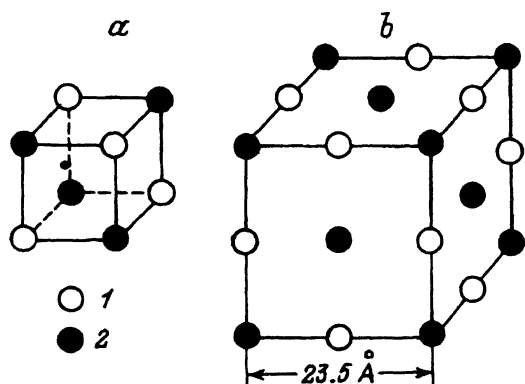
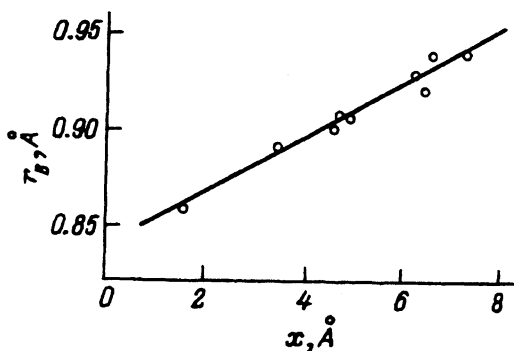


Рис. 1. *a* — октант элементарной ячейки с одним из атомов M, *b* — элементарная ячейка  $\text{MB}_{66}$ . 1, 2 — суперикосаэдры  $B_{12}(B_{12})_{12}$ , повернутые друг относительно друга на  $90^\circ$  [6].

Рис. 2. Эффективный радиус бора в зависимости от расстояния  $x$  до центра суперикосаэдра  $B_{12}(B_{12})_{12}$  [6].



B-B варьируется в пределах (1.72–2.04)Å]. Это позволяет рассматривать их как природные структурные модели аморфного полупроводника. Действительно, строение этих кристаллов обнаруживает почти полную аналогию со строением моделей суперячеек, построенных для ряда аморфных полупроводников, в том числе — для аморфного гидрированного кремния [5].

**2.2. Области гомогенности.** Давно уже было установлено, что соединения  $MV_{66}$  имеют области гомогенности [6,7]. В [8] определили область гомогенности вблизи  $EgV_{66}$  ( $EgV_{56\pm 4} \div EgV_{75\pm 4}$ ). Известны также такие области вблизи  $GdV_{66}$ ,  $DuV_{66}$ ,  $YV_{66}$ , в которых имеются фазы, богатые как бором, так и металлами.

**2.3. Температура плавления и микротвердость.**  $MV_{66}$  — тугоплавкие соединения (температура плавления  $T_m > 2300$  К), обладающие высокой микротвердостью  $H$ . В табл. 1 приведены данные по микротвердости некоторых составов из области гомогенности  $GdV_{66}$ . Отметим, что при отклонении от стехиометрического состава (при увеличении содержания бора) микротвердость растет несмотря на увеличение числа дефектов структуры. Отметим также, что температура плавления и микротвердость у  $\beta$ -ромбического бора выше, чем у  $MV_{66}$ .

**Таблица 1.** Микротвердость  $GdV_x$  и  $\beta$ -ромбического бора при  $T = 300$  К

$x$	$H \times 10^{-9}, N \cdot m^{-2}$
72	23.46
78.5	24.78
80	25.36
$\beta$ -ромбический бор	30.10

**2.4. Влияние структурной неупорядоченности на некоторые свойства  $MV_{66}$ .** Ранее было показано, что соединения  $MV_{66}$  проявляют ряд свойств, характерных для полупроводников с неупорядоченной структурой: урбаховские хвосты оптического поглощения, бесструктурные спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света. Следует также отметить их бесструктурные рентгеновские эмиссионные спектры (РЭС), отражающие локальную парциальную плотность  $2p$ -состояний бора в пределах валентной зоны: они не отличимы от соответствующего спектра аморфного бора [5]. Специфический характер спектров поглощения и комбинационного рассеяния говорит об «аморфизации» колебательного спектра кристаллов  $MV_{66}$ , а специфический характер их РЭС — об аморфизации электронного спектра. Следует отметить, однако, что составы в областях гомогенности  $MV_{66}$  ранее не контролировались.

**2.5. Электрические свойства и механизмы проводимости.** Как было показано впервые в [9], соединения  $MV_{66}$  по своим свойствам являются материалами-аналогами, другими словами электрические свойства  $MV_{66}$  не чувствительны к вариациям металла  $M$ . К такому же выводу пришли недавно и авторы [10]. В области низких температур

энергия активации электропроводности  $\sigma$  переменна, а термоэдс  $S$  составляет десятки мкВ · К<sup>-1</sup>. На этих основаниях был сделан вывод о проводимости с переменной длиной прыжка [11]. При повышенных температурах удалось наблюдать переход к проводимости по делокализованным (зонным) состояниям:  $\sigma$  имела постоянную энергию активации, а  $S$  резко возрастала до величин порядка сотен мкВ · К<sup>-1</sup>, а затем начинала уменьшаться [11].

### 3. Зависимости свойств МВ<sub>66</sub> от состава в области гомогенности

Поскольку соединения МВ<sub>66</sub> являются материалами-аналогами, мы ограничимся данными наших исследований, касающимися GdV<sub>66</sub> в области его гомогенности, с привлечением литературных данных о свойствах YV<sub>66</sub>. Образцы в области гомогенности GdV<sub>66</sub> были приготовлены методом бестигельной зонной плавки, их составы определялись с помощью рентгеновского микроанализатора. В табл. 1 и 2 приведены некоторые параметры образцов при комнатной температуре.

Таблица 2. Электропроводность, термоэдс и теплопроводность GdV<sub>x</sub> при T = 300 К

$x$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$S, \text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$	$\kappa, \text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \text{К}^{-1}$
80	$1.6 \cdot 10^{-2}$	200	0.032
79.5	$1.6 \cdot 10^{-2}$	200	0.031
78.5	$1.0 \cdot 10^{-3}$	350	0.032
72	$6.0 \cdot 10^{-4}$	500	0.032

3.1. Механизмы проводимости. Как следует из данных табл. 2, имеют место изменения величин электропроводности и термоэдс в зависимости от состава. Тем не менее проводимость с переменной длиной

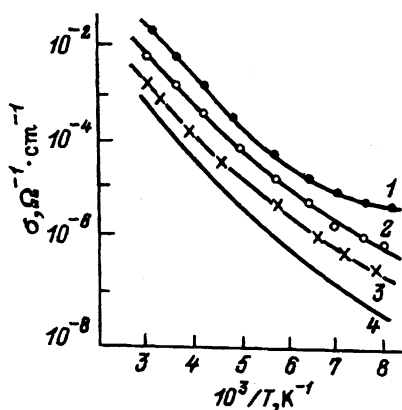


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности CdV<sub>x</sub> (1-3) и YV<sub>66</sub> (4).

$x$ : 1 — 80, 2 — 78.5, 3 — 72.

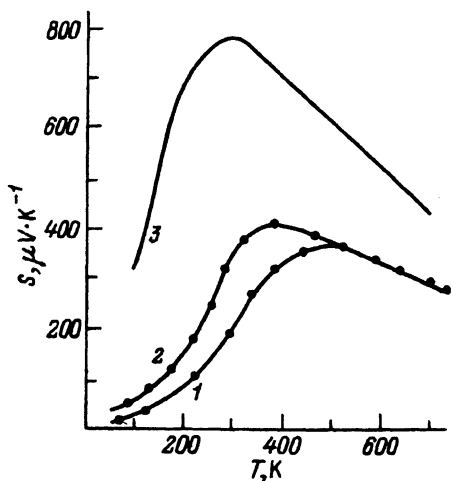


Рис. 4. Температурные зависимости термоэдс GdV<sub>x</sub> (1,2) и YV<sub>66</sub> (3).

$x$ : 1 — 80, 2 — 78.5.

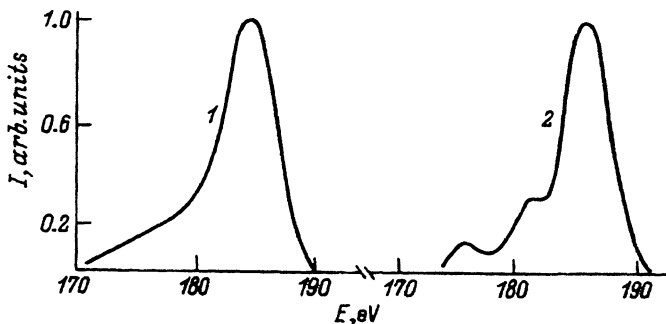


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные спектры ( $BK_{\alpha}$ ) в области энергий, соответствующих валентной зоне.

1 —  $GdV_{78.5}$ , 2 —  $\alpha-AlB_{12}$ .

прыжка реализуется независимо от состава (рис. 3). На рис. 3 приведены также данные об электропроводности стехиометрического  $YB_{66}$  [10], вписывающиеся в общую картину. В зависимости от состава изменяется величина параметра  $T_0$  в формуле Мотта так, что плотность состояний на уровне Ферми при приближении к стехиометрическому составу падает. Соответственно область перехода к проводимости по делокализованным (зонным) состояниям сдвигается в зависимости от состава, это хорошо иллюстрируют температурные зависимости термоэдс (рис. 4). Таким образом, при изменениях состава в области гомогенности механизмы проводимости сами по себе не претерпевают изменений, хотя и несколько изменяются температурные области их реализации.

**3.2. Рентгеновские эмиссионные спектры и плотность электронных состояний.** Исследования показали, что характер РЭС соединений  $MV_{66}$  не зависит от состава в области гомогенности. Другими словами, бесструктурные спектры не связаны с наличием нестехиометрических дефектов, а обусловлены неупорядоченностью структурной сетки из атомов бора. Действительно, РЭС не чувствительны и к тому, из какого именно редкоземельного элемента построено соединение [5].

Сравнение РЭС  $MV_{66}$  и  $\alpha-AlB_{12}$ , измеренных в интервале энергий (170–190) эВ ( $BK_{\alpha}$ ), иллюстрирует, как они трансформируются именно при изменении степени сложности кристаллической решетки (рис. 5). Соединение  $\alpha-AlB_{12}$  также имеет сложную решетку, однако число атомов в его элементарной ячейке на порядок меньше, чем у  $MV_{66}$  (около 200). Соответственно РЭС  $\alpha-AlB_{12}$  демонстрируют все же некоторые структурные особенности. В то же время РЭС  $MV_{66}$  полностью соответствуют спектру аморфного бора как в интервале энергий, отвечающих валентной зоне, так и в области хвоста этой зоны (рис. 6). Последний результат согласуется с результатами исследований поглощения в области закона Урбаха [5,11]. Поэтому можно говорить об «аморфноподобном» электронном спектре  $MV_{66}$ , не связанном с существованием нестехиометрических дефектов.

**3.3. Теплопроводность.** Из табл. 2 следует, что изменение состава в области гомогенности  $MV_{66}$  не изменяет величину теплопроводности  $\kappa$  при  $T = 300$  К. Другими словами, наличие точечных дефектов не влияет на теплопроводность. Следует отметить также, что величины

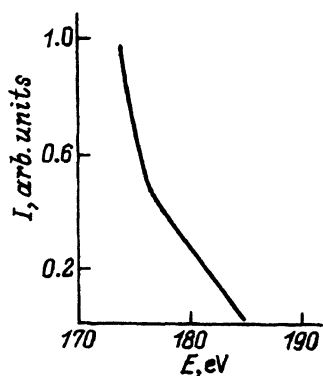


Рис. 6. Рентгеновские эмиссионные спектры ( $BK_{\alpha}$ ) в области края валентной зоны  $GdV_{78.5}$ .

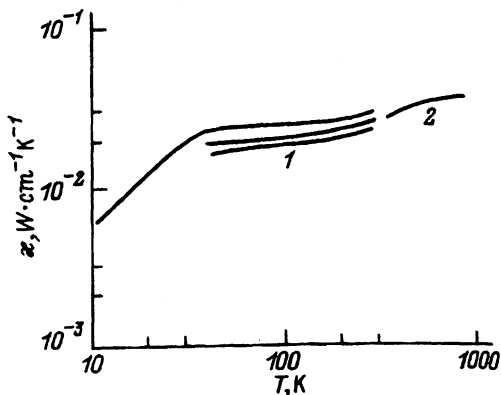


Рис. 7. Теплопроводность различных образцов из областей гомогенности  $YB_x$  (1) и  $GdV_{66}$  (2).

1 — данные работы [12],  $x = 56 \div 67$ .

и рассматриваемых образцов близки к и аморфного бора и образцов в области гомогенности  $YB_{66}$  [12]. Таким образом, можно заключить, что основным фактором, определяющим теплопроводность, является неупорядоченная структурная сетка из атомов бора. К такому же заключению пришли и авторы [12], сравнивая теплопроводность образцов в области гомогенности  $YB_{66}$ , полученных в различных лабораториях, и наших образцов  $GdV_{66}$  (рис. 7). Особенно следует отметить, что аномальные для кристаллов температурные зависимости теплопроводности и теплоемкости ( $\sim T^2$ , а не  $\sim T^3$  при низких температурах) также не связаны с какими-либо дефектами структуры  $MB_{66}$ , в том числе и нестехиометрическими [12].

Все перечисленные здесь факты, как и приведенные выше в разделе 2.3, свидетельствуют об аморфноподобном колебательном спектре соединений  $MB_{66}$ .

#### 4. Заключение

На основании результатов проведенных исследований соединений  $MB_{66}$  в области гомогенности можно заключить, что аморфноподобные свойства этих веществ определяются в первую очередь их неупорядоченностью на уровне элементарной ячейки кристалла, а не наличием нестехиометрических дефектов. При этом речь идет о неупорядоченности сетки из атомов бора; редкоземельный элемент в данном случае играет роль лишь модификатора структуры, которая резко отличается от структуры кристаллического бора. Действительно, свойства  $MB_{66}$  не изменяются при вариациях металла  $M$  и очень близки к свойствам аморфного бора.

Автор благодарен Р. Полу за интерес к работе и В.А. Терехову за исследования РЭС образцов.

Работа была поддержана грантом Международного научного фонда Сороса.

## Список литературы

- [1] C. Sire, R. Mosseri. *Phys. France*, **51**, 1569 (1990).
- [2] K. Kimura, Y. Takamura, H. Yamashita. In: *Boron-rich solids* (ed. by D. Emin, T.L. Aselage, A.C. Switendick, B. Morosin, C.L. Beckel), 1336. AIP, N.Y. (1991).
- [3] M. Cutler, N.Mott. *Phys.Rev.*, **181**, 1336 (1969).
- [4] О.А. Голикова. *ФТП*, **10**, 1330 (1976).
- [5] О.А. Голикова. *ФТП*, **26**, 1604 (1992).
- [6] K.E. Spear. *Phase Diagrams Materials, Science and Technology*, V. **4**. (Acad. Press, N.Y., 1976).
- [7] K. Schwetz, P. Ettmayer, R. Kiefter, A.Lipp. *J. Less-Comm. Met.*, **26**, 99 (1972).
- [8] M.C. Nichols, R.W. Mat. *Inorg. Chem.*, **12**, 1710 (1973).
- [9] О.А. Голикова, В.М. Орлов, Г.В. Пантелеева, А. Таджиев, Э.О. Джафаров. *ФТП*, **14**, 1405 (1980).
- [10] H. Werheit, U. Kuhlmann, T. Tanaka. In: *Boron-rich solids*, ed. by D. Emin, T.L. Aselage, A.C. Switendick, B. Morosin, C.L. Beckel (AIP, N.Y., 1991) 125.
- [11] О.А. Голикова. *УФН*, **158**, 581 (1989):
- [12] P.A. Medwick, D.G. Cahill, A.K. Raychaudhuri, R.O. Pohl, F. Gompf, N. Nücker, T. Tanaka. In: *Boron-rich solids*, ed. by D. Emin, T.L. Aselage, A.C. Switendick, B. Morosin, C.L. Beckel (AIP, N.Y., 1991) 363.

Редактор Т.А. Полянская

---