

## ИКОСАЭДРИЧЕСКИЕ БОРИДЫ И АМОРФНЫЙ БОР

О. А. Голикова

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11.03.1992. Принята к печати 20.03.1992)

Икосаэдрические бориды и модификации бора со сложной кристаллической структурой занимают (по совокупности своих свойств) промежуточное положение между кристаллическими и аморфными полупроводниками. В пределе самых сложных структур электрические, оптические и тепловые свойства боридов полностью идентичны соответствующим свойствам аморфного бора, хотя бориды рассматриваются в рамках модели суперячеек, а аморфный бор — в рамках квазикристаллической модели. Применена поляронная концепция для интерпретации данных об электрических свойствах боридов со сложной структурой

В настоящее время считается идентифицированным новый класс материалов — квазиаморфные полупроводники на основе бора [1, 2]. Это — тугоплавкие кристаллы высокобористых соединений и модификаций бора, по совокупности своих электрических, оптических и тепловых свойств занимающие промежуточное положение между аморфными и кристаллическими полупроводниками.

Характерным для них является икосаэдрическое строение: базисным элементом является икосаэдр  $V_{12}$  или его конгломераты (рис. 1). Поскольку икосаэдр имеет ось вращения пятого порядка, строение кристалла из правильных икосаэдров невозможно. Отсюда вытекает существование вариаций ближнего порядка (координационных чисел, длин связей бор—бор) в пределах элементарной ячейки кристалла (неупорядочение на уровне элементарной ячейки). Это обстоятельство вместе с большими размерами элементарной ячейки (порядка десятка средних межатомных расстояний) приводит к «аморфизации» свойств кристалла. Как будет показано далее, в пределах самых сложных структур ( $MB_{66}$ ,  $M—Gd$ ,  $Yb$ ,  $Y$  и др., число атомов в элементарной ячейке  $N = 1600$ ) электрические, оптические и тепловые свойства кристалла не отличаются от соответствующих свойств аморфного полупроводника.

В последнее время интерес к икосаэдрическим боридам возрастает, во-первых, в связи с открытием и исследованиями квазикристаллов: аморфных металлических сплавов с ориентационным икосаэдрическим упорядочением (так называемых шехтманитов) [3]. Эти материалы также составляют обширный класс:  $Al_6Mn$ ,  $Al_4Mn$ ,  $Al_{q_4-x}Si_6Mn_x$ ,  $Al_{13}Fe_{14}$  и др. Следует, однако, отметить их фундаментальное структурное отличие от икосаэдрических боридов: полное отсутствие дальнего порядка. В ряде работ (см., например, [4]) проведены теоретические рассуждения влияния этого обстоятельства на электронный спектр квазикристаллов.

Во-вторых, в отношении кристаллической структуры (элементарная ячейка имеет сложное внутреннее строение) и механизма проводимости (биполярны) икосаэдрические бориды, по-видимому, можно сравнить с новыми высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП).

Действительно, концепция биполярной прыжковой проводимости в икосаэдрических боридах, на примере карбида бора, была успешно развита Д. Эмином

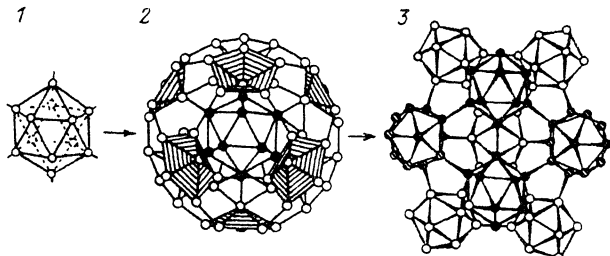


Рис. 1. Икосаэдр  $B_{12}$  (1) и его конгломераты:  $B_{12}(B_6)_{12}$  (2),  $B_{12}(B_{12})_{12}$  (3).

с соавторами [5, 6]. Эта же концепция, как было подчеркнуто недавно Н. Моттом [7], применяется и для объяснений свойств ВТСП.

Целью настоящей работы является, во-первых, рассмотрение свойств икосаэдрических боридов совместно со свойствами аморфного бора как квазикристалла. Действительно, как было показано в [8], в результате электронографических исследований икосаэдры  $B_{12}$  содержатся и в структуре аморфного бора. Нейтронографические исследования, недавно проведенные Т. Лундстремом с соавторами [9], позволили сделать непосредственное заключение о применимости квазикристаллической модели к аморфному бору. Подчеркнем, что в отличие от других квазикристаллов бор имеет икосаэдрическое строение не только в аморфном, но и в кристаллическом состоянии. Это обстоятельство, а также интерес не только к металлическим, но и к полупроводниковым квазикристаллам, по-видимому, стимулируют поиск квазикристаллов на основе икосаэдрических боридов [10]. Во-вторых, цель настоящей работы — представление некоторых новых данных о влиянии специфики структуры на свойства рассматриваемых боридов и о применимости поляронной концепции для интерпретации их прыжковой проводимости.

Ранее были определены закономерности изменения подвижности носителей тока, величины плотности локализованных состояний на уровне Ферми, величины теплопроводности решетки, формы спектров ИК поглощения икосаэдрических боридов в зависимости от  $N$ , показывающие постепенный переход к характеристикам, присущим аморфным полупроводникам [1, 2]. Следует также отметить трансформацию температурного хода теплопроводности при изменении  $N$  [11, 12] (рис. 2).

Для материалов со сложными решетками отмечается сравнительно слабая чувствительность электрических свойств к легированию, как для негидрированных аморфных полупроводников. Это в значительной степени обусловлено высокой плотностью «собственных» локализованных состояний (того же порядка, как в негидрированных аморфных полупроводниках). Слабая чувствительность к легированию, кроме того, связана с расположением примесных атомов в различных неэквивалентных пустотах решетки, что было недавно показано при совместных исследованиях электрических свойств и эффекта Мессбауэра ряда рассматриваемых материалов [13, 14]. Другими словами, электрическая активность зависит от расположения примесного атома в решетке. Это в известной степени можно сопоставить с представлениями о легировании аморфного полупроводника, в частности  $a\text{-Si:H}$ . Действительно, примеси замещения (фосфор и бор) электрически активны только при определенном расположении их атомов в структурной сетке  $a\text{-Si:H}$ , если они четырехкоординированные.

Из недавних результатов следует упомянуть изменение формы спектров комбинационного рассеяния света в зависимости от  $N$  (рис. 3) [15]. Если рассмотреть их вместе со спектрами ИК поглощения (рис. 4), то можно определить влияние увеличения степени неупорядоченности структуры.

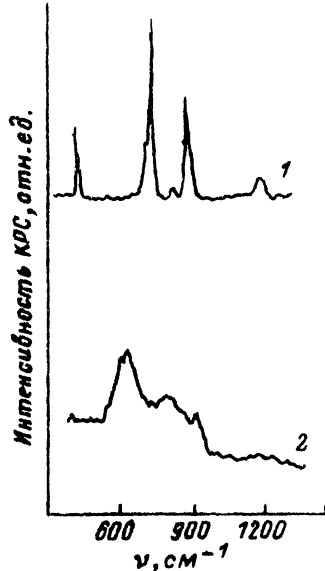
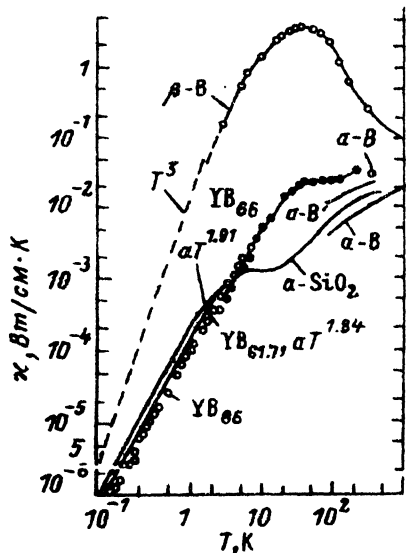


Рис. 2. Теплопроводность  $\beta$ -ромбоэдрического бора,  $YB_{66}$  (61.7), аморфного бора ( $\alpha$ -B), аморфного  $SiO_2$ .

Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света  $\alpha$ -ромбоэдрического бора (1),  $GdB_{66}$  (2). N: 1 — 12, 2 — 1600.

Действительно, согласно правилу Урбаха, коэффициент поглощения

$$\alpha \sim \exp(\Gamma \hbar \omega) \quad (1)$$

и величины  $\Gamma$  для аморфного B,  $GdB_{66}$  и  $\alpha$ - $AlB_{12}$  ( $N=200$ ) равны 5.2, 5.9 и 6.6 эВ соответственно, т. е. видна тенденция более резкого спада коэффициента поглощения по мере «удаления» от аморфного материала. В то же время исследования  $\beta$ -B ( $N=105$ ) и  $\beta$ - $AlB_{12}$  ( $N=50$ ) показывают, что хвосты Урбаха являются свойством материалов с  $N \geq 100$  атомов в элементарной ячейке: для материалов с более простыми кристаллическими структурами они не наблюдаются.

В соответствии с этим спектр комбинационного рассеяния  $\alpha$ -ромбоэдрического бора ( $N=12$ ) имеет вид, характерный для кристалла, а спектр  $GdB_{66}$  по своему характеру напоминает спектр аморфного полупроводника (рис. 3).

Как уже говорилось выше, в пределе самых сложных кристаллических структур ( $MB_{66}$ ,  $N=1600$ ) свойства икосаэдрических боридов полностью подобны свойствам аморфных полупроводников, в частности аморфного бора.

Это, во-первых, — проводимость с переменной длиной прыжка при низких температурах, проявляющаяся в характерной зависимости электропроводности от температуры

$$\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (2)$$

и в малых величинах термоэдс  $S$  (порядка десятков мкВ/К), слабо зависящей от температуры. По порядку величины  $S$  соответствует экспериментально наблюдаемому для негидрированных аморфных полупроводников в области выполнения закона Мотта (например, для  $\alpha$ -Si:H) [16].

Во-вторых, это — переход к проводимости по делокализованным состояниям  $\nu$ -зоны при повышенных температурах, выражающейся в одновременном возрастании  $\sigma$  и  $S$  с ростом температуры. При достаточно высоких температурах

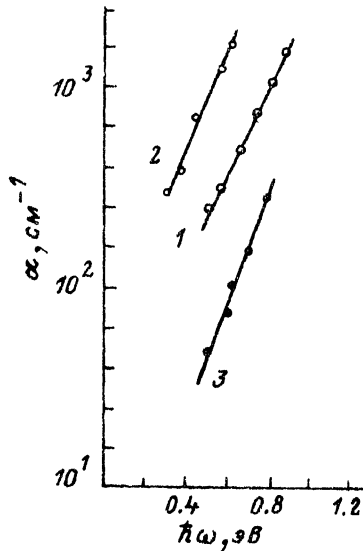


Рис. 4. Хвосты Урбаха для  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  (3),  $\text{GdB}_{66}$  (2), аморфного бора (1).

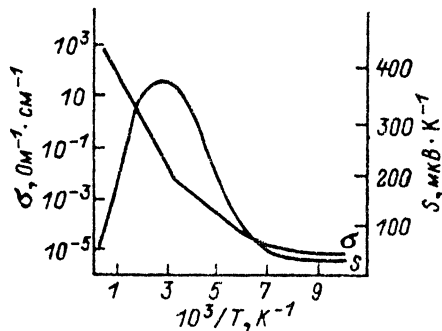


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности и термоэдс  $\text{GdB}_{66}$ .

$$\sigma \sim \exp(-\Delta E_\sigma / kT), \quad (3)$$

$$S = k/e (\text{const} + \Delta E_S / kT), \quad (4)$$

причем  $\Delta E_\sigma > \Delta E_S$  (рис. 5).

Можно полагать, что

$$\Delta E_S = |\varepsilon_\nu - \varepsilon_F|_{T=0} \quad (5)$$

( $\varepsilon_\nu$  — край  $\nu$ -зоны), и тогда

$$\Delta E_\sigma - \Delta E_S = \Delta E_\mu, \quad (6)$$

где  $\Delta E_\mu$  — энергия активации подвижности при проводимости по делокализованным состояниям. Таким образом, ситуация здесь аналогична имеющей место для аморфных полупроводников. На обсуждении этого подробнее остановимся далее.

В-третьих, следует отметить отсутствие выраженной структуры спектров поглощения и комбинационного рассеяния света.

В-четвертых, весьма характерны температурные зависимости теплопроводности вида  $\kappa \sim T^2$  и  $\kappa = \text{const}$  при низких и высоких температурах соответственно. Существенны также низкие величины теплопроводности, близкие к теплопроводности аморфного бора при  $T = 300$  К. При этом величины теплопроводности различных соединений  $\text{MB}_{66}$  близки друг к другу и не зависят от состава в области гомогенности и от метода получения кристаллов [11, 12].

Далее отметим бесструктурные ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры (рис. 6), аналогичные спектру аморфного бора.

Как известно, интенсивность рентгеновского эмиссионного спектра отражает локальную парциальную плотность всех занятых состояний, т. е.  $g(\varepsilon)$ :

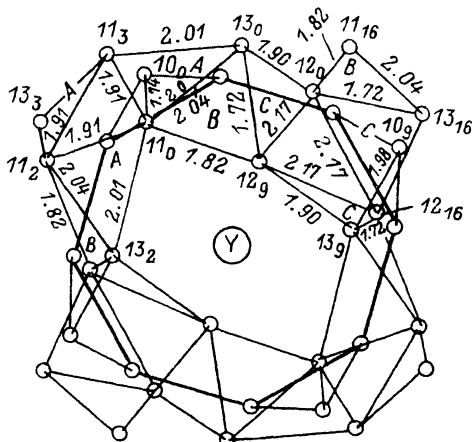
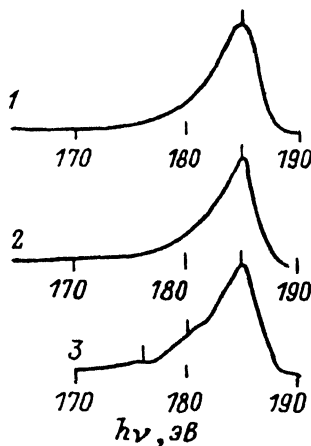


Рис. 6. Рентгеновские эмиссионные спектры. Рис. 7. Фрагмент структуры  $\text{YB}_{66} : \text{YB}_{30}$ . Длины связей даны в Å [19].

$$I(\epsilon) \sim \sum_k |M_{ik}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_k); \quad g(\epsilon) \sim \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (7)$$

(матричный элемент считается не зависящим от энергии). Ранее [17] было показано, как рентгеновские эмиссионные спектры Si теряют выраженную структуру при переходе от кристалла к аморфной фазе. Если говорить о материалах на основе бора с более простыми, чем у  $\text{MB}_{66}$ , структурами, то их спектры также содержат особенности, присущие спектрам кристаллов и являющиеся следствием существования зон Бриллюэна. В то же время, как видно из рис. 6, спектры  $\text{MB}_{66}$  полностью подобны спектру аморфного бора.

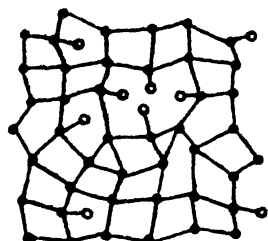
Наконец, для  $\text{MB}_{66}$  наблюдаются хвосты Урбаха с характеристическим параметром Г, близким к Г аморфного бора. Первоначально это было показано для  $\text{GdB}_{66}$  (рис. 3), а затем для  $\text{YB}_{66}$ , причем, что особенно существенно, для совершенного монокристалла этого соединения [18].

На основании приведенных выше данных можно заключить, что плотность электронных состояний  $\nu$ -зоны  $\text{MB}_{66}$  имеет бесструктурный характер, как у аморфного полупроводника. О таком же характере плотности их колебательных состояний свидетельствуют данные о спектрах ИК поглощения и комбинационного рассеяния света. Существенно, что к выводу о «стеклоподобных» колебательных состояниях  $\text{YB}_{66}$  пришли недавно независимо Р. Пол с соавторами [11, 12] на основании результатов изучения теплоемкости и теплопроводности этого соединения.

Рассмотрим некоторые структурные модели аморфных полупроводников в сравнении со структурами икосаэдрических боридов.

Одной из первых моделей была модель Григоровичи, согласно которой аморфное тело представляет собой упаковку пентагональных додекаэдров — аморфонов, соединенных алмазоподобными единицами. Икосаэдрические бориды и модификации бора, в которых икосаэдры или их конгломераты связаны некоторыми неикосаэдрическими атомными группами, обнаруживают внешнее сходство с моделью Григоровичи.

В настоящее время наиболее принятыми являются модели непрерывной случайной сетки (НСС), построенные для многих аморфных полупроводников и содержащие обычно сотни атомов: при непрерывном изменении (флуктуациях)



ближнего порядка (обычно — угла между связями) на длине, равной нескольким средним межатомным расстояниям, дальний порядок исчезает.

Элементарные ячейки кристаллов рассматриваемых боридов (мы рассматриваем предельный случай — соединения  $MB_{66}$ ) по своему строению сходны с моделями НСС: они также содержат сотни атомов, и ближний порядок в пределах ячеек изменяется, однако его параметры не флуктуируют, как в моделях. Кубическая элементарная ячейка строится из суперикосаэдров  $B_{12}$  ( $B_{12}$ )<sub>12</sub>, в пределах которых длина связи В—В изменяется. Кроме того, имеются значительные вариации длин связей В—В в пределах комплексов  $MB_{36}$  и  $MB_{48}$ , располагающихся в пустотах (рис. 7) [19]. Конечно, не следует забывать, что если размеры моделей НСС в принципе могут быть увеличены неограниченно, то размеры элементарной ячейки высокобористых соединений  $a \approx 25 \text{ \AA}$ .

Микрокристаллитные модели по своему строению отличаются тем, что в их пределах ближний порядок не изменяется: он скачкообразно изменяется на границе. Именно их наличие приводит к исчезновению дальнего порядка. Известно, что критические размеры кристаллитов  $\delta \approx 20 \text{ \AA}$ : при  $\delta < 20 \text{ \AA}$  наблюдается несовпадение знаков термоэдс и эффекта Холла, характерное для аморфного гидрированного Si [20]. Кроме того, при близких значениях  $\delta \approx 30 \text{ \AA}$  полностью исчезает пик комбинационного рассеяния света, характерный для кристалла Si, и спектр приобретает бесструктурный характер, свойственный аморфному телу [21]. Если рассматривать гидрированный кремний, имеющий  $\delta = (20-30) \text{ \AA}$ , как микрокристаллитную модель аморфного полупроводника, то следует отметить совпадение ее размеров с размерами элементарных ячеек  $MB_{66}$ .

В последнее время, однако, аморфные тела представляются в свете существования в них среднего (или промежуточного) порядка: кластеров, имеющих определенное, но отличное от кристаллов строение. На существование среднего порядка указывают результаты исследований электронной и нейтронной дифракции, низкочастотной рамановской спектроскопии аморфных полупроводников и др. Однако размеры областей среднего порядка оцениваются также в  $\sim 20 \text{ \AA}$  (например, по низкочастотным пикам комбинационного рассеяния света). Частным случаем, очевидно, здесь является квазикристаллическая модель, описывающая структуру аморфного бора.

Таким образом, во всех случаях рассматривается базисный структурный элемент с размерами  $(20-30) \text{ \AA}$ , но с различным внутренним строением. Тем не менее все эти модели описывают объекты с одними и теми же свойствами, характерными для аморфного полупроводника. При этом соединения  $MB_{66}$  могут рассматриваться как естественные структурные модели аморфного полупроводника.

В последние годы для моделирования аморфных полупроводников развивается метод суперячеек: периодически расположенных достаточно больших по размеру элементов НСС, содержащих свыше 50 атомов [22] (рис. 8). Следует отметить сходство строения модели суперячеек со строением кристалла  $MB_{66}$ , однако существуют важные различия во внутреннем строении элементарных ячеек  $MB_{66}$  и моделей НСС в отношении характера изменения ближнего порядка, как уже подчеркивалось выше.

Выше уже отмечалось, что в области осуществления проводимости по делокализованным состояниям подвижность имеет активационный характер,

причем  $\Delta E_{\mu} \sim 0.1$  эВ. В большинстве случаев это наблюдается для аморфных полупроводников и интерпретируется либо в рамках поляронной концепции Д. Эмина [23], либо в рамках концепции флуктуаций потенциала на уровне дальнего порядка, развитой в работах Б. Пистоле с соавторами [24].

Ряд имеющихся фактов свидетельствует, однако, в пользу первой из этих концепций. Во-первых, это — электронный дефицит связей, образующих икосаэдр  $B_{12}$ , который должен способствовать элекгронной локализации на этом икосаэдре, конечно, при условии достаточной неупорядоченности структуры [5, 6]. В случае карбида бора — аналога  $\alpha$ -ромбоэдрической модификации бора, имеющего простую кристаллическую структуру ( $N = 12$ ), неупорядоченность создается за счет отклонений от стехиометрического состава (карбид бора — фаза переменного состава). В случае же  $MB_{66}$ , как было показано выше, неупорядоченность есть следствие специфики кристаллической структуры. Во-вторых, если активационный характер подвижности определяют флуктуации потенциала, образующиеся вследствие различного рода неоднородностей среды, то их влияние можно было бы ожидать скорее для соединений более сложного состава, например, для тройного соединения  $MgAlB_{14}$ . Однако, как установлено, для  $MgAlB_{14}$   $\Delta E_{\mu} = 0$ . Таким образом, в данном случае решающим фактором является степень сложности кристаллической решетки. Действительно, решетка  $MgAlB_{14}$  сравнительно простая ( $N \approx 50$ ). Для такого материала не наблюдаются хвосты Урбаха, ИК спектры содержат ряд выраженных полос и т. д.

Если принять поляронную концепцию, то в адиабатическом случае, согласно [25], электропроводность

$$\sigma = \sigma_0 \exp \{ -(E_{sp} - \epsilon'_F + W/kT) \}, \quad (8)$$

где

$$\sigma_0 = N_0 e^2 a^2 \nu / kT \approx 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \quad (9)$$

при  $T = 300$  К и при условии, что  $N_0$  — число центров локализации ( $N_0 \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) и  $a$  — расстояние между ними, а частота  $\nu \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . В формуле (9)  $E_{sp}$  — характеристическая энергия поляронной зоны, а  $\epsilon'_F$  — уровень Ферми, который обычно несколько отличается от  $\epsilon_F$  без учета полярного эффекта [25].

Из экспериментальных данных об электропроводности  $GdV_{66}$ , используя (8), получаем  $\sigma \approx 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , т. е. на порядок ниже, чем дает оценка (9). Однако это можно отнести за счет локализации электрона не на каждом атоме, а на икосаэдре  $B_{12}$ , как это предполагается в [5, 6], т. е. за счет фактического завышения  $N_0$  при оценке  $\sigma_0$ . Таким образом, можно заключить, что данные об электрических свойствах икосаэдрических боридов с наиболее сложной структурой во всяком случае не противоречат поляронной концепции.

Возвращаясь к структурным особенностям кристаллов  $MB_{66}$  и аморфного бора, подчеркнем еще раз, что они описываются в рамках модели суперячеек и квазикристаллической соответственно, однако их полупроводниковые свойства по характеру идентичны. В то же время аморфный бор, фактически являясь квазикристаллом, не обнаруживает никаких особых свойств по сравнению со свойствами других аморфных полупроводников.

Автор выражает глубокую благодарность В. Пистоле, Ж. Роберу, Р. Мосери, Т. Лундстрему за интерес к работе и ценные дискуссии в Университете Монпелье, лаборатории Белью (Медон), Университете Уппсала.

- [1] O. A. Golikova. Phys. St. Sol. A, **51**, 11 (1979); **101**, 277 (1987); MRS Symposia Proc. Pittsburg, **97**, 17 (1987).
- [2] O. A. Голикова. УФН, **158**, 581 (1989).
- [3] D. Shechtman, I. Dlech, D. Gratias, J. W. Cahn. Phys. Rev., **53**, 1991 (1984).
- [4] R. Mosseri, J. P. Sadoc. J. de Phys., **47**, 281 (1986); R. Mosseri J. Phys France, **51**, 1569 (1990).
- [5] D. Emin, G. A. Samara, L. J. Azevedo, E. L. Venturini, H. H. Madden, G. C. Nelson, J. A. Shelnuti, B. Morosin, M. Moss, Ch. Wood. J. Less-Comm Met., **117**, 415 (1986); D. Emin. MRS Symposia Proc., **97**, 3 Pittsburg (1987).
- [6] I. A. Howard, C. L. Beckel, D. Emin. Phys. Rev. B., **35**, 2929 (1987).
- [7] N. Mott. Abstracts Intern. Conf. on Hopping Conduction a. Related Phenomena Marburg (1991).
- [8] П. Д. Кервасашвили, Э. Р. Кутелия, Т. А. Даиграшвили, Р. Н. Деканосидзе, В. И. Петров. ФТТ, **27**, 1414 (1985).
- [9] R. G. Delaplane, U. Dahlborg, P. Graneli, P. Fisher, T. Lundström. Proc. IX Int. Symp. on Boron, Borides and Related Materials, 359. Duisburg (1987).
- [10] K. Kimura, Y. Takamura, H. Yamashita. Abstracts X Int. Symp. on Boron, Borides a. Related Materials, 80. Albuquerque, NM (1990).
- [11] P. R. H. Turkes, E. T. Schwartz, R. O. Pohl. MRS Symposia Proc. **97**, 69. Pittsburg, (1987).
- [12] R. O. Pohl, G. A. Slack. Phys. Rev. B, **40**, 3254 (1989).
- [13] M. M. Kazanin, V. V. Kutasov. Phys. St. Sol. A, **113**, 143 (1989).
- [14] O. A. Golikova, N. Amandzhanov, M. M. Kazanin, G. M. Klimashin, V. V. Kutasov. Phys. St. Sol. A, **21**, (1990).
- [15] O. A. Голикова, А. П. Соколов, Н. Аманджанов. ФТТ, **31**, 234 (1989).
- [16] O. A. Golikova. Abstracts IV Int. Conf. on Hopping Conduction a. Related Phenomena. Marburg (1991).
- [17] V. A. Terekhov, S. N. Trostyanskii, E. P. Domashevskaya, O. A. Golikova, M. M. Mezdrogina, K. L. Sorokina, M. M. Kazanin. Phys. St. Sol. A, **138**, 647 (1986).
- [18] H. Werheit, H. Haupt, U. Kuhlmann, V. Siejak, T. Tanaka. Proc. IX Int. Symp. on Boron Borides a. Related Materials. 383. Duisburg, (1987).
- [19] J. S. Kasper. J. Less-Comm. Met., **47**, 17 (1976)
- [20] W. E. Spear, G. Willeke, P. G. Le Comber, A. G. Fitzgerald. J. de Phys., **42**, 257 (1981).
- [21] Дж. Найт. В кн.: Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Ч. 1, 12. М. (1987).
- [22] L. Guttman, C.-Y. Fong. Phys. Rev. B, **26**, 6756 (1982).
- [23] D. Emin. Phys. Today, **40**, 55 (1987); D. Emin, M. S. Hillari, L. Liu. Phys. Rev. B, **35**, 641 (1987).
- [24] B. Pistoulet, J. Robert. Effect of Long Range Potential Fluctuations on the Transport Phenomena in Compensated Semiconductors, Semiinsulators and Amorphous Semiconductors. Lab. d'Automatique de Montpellier, Universite Montpellier II. Sciences et Techniques du Languedoc (1990).
- [25] D. Emin. In. Polycrystalline a. Amorphous Thin Flms a. Devices, 17. N. Y. (1980).

Редактор В. В. Чалдышев