

- [1] Д и р н л и Дж., Н о р т р о п Д. Полупроводниковые счетчики ядерных излучений / Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 359 с.
- [2] Б о н ч - Б р у е в и ч В.Л., К а л а ш н и к о в С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.

Поступило в Редакцию
15 июня 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 1

12 января 1988 г.

СТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВА И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ

Л.Н. Б л и н о в, М.Д. Б а л ь м а к о в,
Н.С. П о ч е п ц о в а

За последние годы некристаллические материалы стали находить самые разнообразные применения в различных областях техники [1, 2]. Перспективы использования указанных материалов в значительной мере зависят от знания особенностей стеклообразного состояния вещества, возможной глубины разупорядочения в той или иной системе и форм его проявления, от надежности прогнозирования свойств, стабильности и ее граничных условий для неупорядоченных материалов и т. д. Решение указанных вопросов требует в первую очередь развития наиболее общих критериев и подходов к стеклообразованию веществ любого состава.

В последнее время большинство работ обобщающего характера по некристаллическим (аморфным и стеклообразным) материалам можно подразделить на две группы. К первой относятся работы по рассмотрению и построению общих теоретических представлений о природе локализованных электронных или атомных состояний в указанных материалах, исследованию соответствующих им энергетических возбуждений и т. д. [3-5], ко второй - анализ экспериментальных результатов с формулированием в отдельных случаях обобщений качественного характера [6-8]. Гораздо меньше появляется работ по выяснению природы некристаллических объектов исследования, в частности природы стеклообразования [9-11].

Для решения проблем теории стеклообразования в первую очередь важно понять специфические особенности расплавов, допускающих глубокое переохлаждение без кристаллизации. В этом плане может быть полезен подход [12], основанный на изучении всевозможных минимумов $\{\vec{R}_i\}$ потенциала $U_m(\vec{R})$, представляющего собой внутреннюю энергию конденсированной системы за исключением колебательной и вращательной энергий. Здесь под вектором \vec{R} под-

разумеается совокупность координат всех атомных ядер, число которых равно m .

Структурные изменения, происходящие, например, при плавлении, в интервале стеклования, в результате образования вакансий, представляют собой переходы $\vec{R}_i - \vec{R}_k$ между различными минимумами потенциала $U_m(\vec{R})$. Их число J велико. Для систем однородных по химическому составу справедлива при достаточно большом m асимптотическая формула [12]:

$$J \sim e^{\alpha m}, \quad (1)$$

где $\alpha > 0$.

Для понимания процесса формирования структуры стекла важно знать не только общее число минимумов потенциала $U_m(\vec{R})$, но и их распределение $N_m(E)$ по энергии E . Можно выделить зону шириной ε_S однородных некристаллических структур, которым отвечают минимумы, соответствующие стеклообразному, аморфному и жидкому состояниям. Эта зона обычно отделена эффективной запрещенной зоной шириной ε_g от уровней различных полиморфных форм, отличающихся друг от друга структурой ближнего порядка и свойствами.

В расплаве в основном реализуются структуры, для которых значения потенциала U_m близки к среднему $m\bar{E}(T)$, здесь $\bar{E}(T)$ — отнесенная к одному атому внутренняя энергия при температуре T (за исключением колебательной и вращательной энергий). Если при температуре ликвидуса T_L плотность $N_m(m\bar{E}(T_L+0))$ достаточно мала [12], то это затрудняет структурные перестройки, необходимые для равновесной кристаллизации. В данном случае при понижении температуры происходят неравновесные структурные превращения, скорость которых уменьшается по мере приближения к дну зоны однородных некристаллических структур. В результате наступает замораживание структурных изменений и расплав переходит в стекло.

Ясно, что с увеличением ε_S при прочих одинаковых условиях уменьшается $N_m(m\bar{E}(T_L+0))$, что, как следует из вышесказанного, способствует стеклообразованию. Этому же также способствует уменьшение ε_g , обуславливающее возрастание числа некристаллических минимумов с энергией, близкой к энергии кристалла. С данных позиций вполне естественным является следующий критерий:

$$\zeta = \varepsilon_g / \varepsilon_S, \quad (2)$$

согласно которому стеклообразующая способность расплавов возрастает при уменьшении величины ζ . Как показано в [12], если $\zeta > 0.125$, то таким значениям ζ соответствуют нестеклообразующие расплавы.

Реализующиеся в расплавах и стеклах структурные модификации весьма многочисленны (1). Поэтому важна их классификация, в частности, на основе полиморфных форм. Реальные возможности существования полиморфизма в стеклах, причины его появления, характер проявления, по-видимому, впервые показаны в [13] на примере диоксида кремния. В [14] была установлена корреляция

между стеклообразующей способностью расплавов и средним числом полиморфных форм. Однако теоретического обоснования указанной и важной с практической точки зрения корреляции до сих пор не существует. В этом может оказаться полезным критерий ζ (2).

Действительно, как следует из соотношений, полученных в [12], при увеличении параметра α (1) величина ε_g монотонно уменьшается, а ε_s — увеличивается, что, согласно (2), благоприятствует стеклообразованию. Отмеченная выше корреляция как раз и обусловлена ростом параметра α (1) при увеличении числа j возможных полиморфных форм.

В самом деле, параметр α растет при увеличении многообразия структур, отвечающих одному и тому же химическому составу. Это многообразие определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, существованием большого числа различных структур, имеющих один и тот же ближний порядок. Оказывается, что из какой-либо одной структуры путем малых структурных превращений [12] можно получить много других, сохранив при этом ближний порядок. В данном случае переход из одного минимума потенциала $U_m(\vec{R})$ в другой осуществляется за счет согласованной перегруппировки многих атомов, в результате которой расстояния между ближайшими атомами меняются мало по сравнению с межатомными расстояниями. Во-вторых, возможностью реализации в соседних фрагментах, состоящих обычно из нескольких десятков-сотен атомов, разных ближних порядков (1, 2, 3, ... j).

Соответствующие им структурные модификации реализуются в расплаве и играют важную роль в процессе формирования структуры стекла. Поэтому увеличение числа j полиморфных форм приводит к росту параметра α (1), что, согласно вышесказанному, способствует стеклообразованию. Кроме того, в этом плане важно следующее обстоятельство. Чтобы при охлаждении расплава выделялась определенная полиморфная форма, должны произойти структурные превращения, в результате которых образовались бы больших размеров кластеры из фрагментов с одним и тем же ближним порядком. Очевидно, с увеличением j вероятность такого события уменьшается, что также благоприятствует стеклообразованию.

Для расплавов с хорошей стеклообразующей способностью средняя величина j превышает 3. Например, для системы $As-Se$ эта величина равна 4, 5, для систем $As-Ge-Se$ — 4, 3, $P-Ge-Se$ — 4, 7, $P-Ge-S$ — 6, 3.

Развиваемый подход позволяет также объяснить, почему наиболее склонны к стеклообразованию расплавы, составы которых близки к эвтектическим [1, 6]. В такого рода расплавах со сравнимыми вероятностями реализуются различные структурные модификации, соответствующие нескольким соединениям. Это означает увеличение j по сравнению с расплавом какого-либо одного из соединений.

- [1] К о в н е р и с т ы й Ю.К., О с и п о в Э.К., Т р о ф и м о в а Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983. 144 с.
- [2] К о л о б о в А.В., Л ю б и н В.М. - Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, в. 6, с. 374-377.
- [3] A n d e r s o n P.W. - Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, N 15, p. 953-955.
- [4] М о т т Н., Д э в и с Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир.: М., 1982. 662 с.
- [5] И л ь и н М.А., К а р п о в В.Г., П а р ш и н Д.А. - ЖЭТФ, 1987, т. 92, в. 1, с. 291-296.
- [6] Б о р и с о в а З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л., 1983. 344 с.
- [7] Б л и н о в Л.Н. - Физ. и хим. стекла, 1986, т. 12, № 1, с. 121-122.
- [8] Ш к о л ь н и к о в Е.В. - Физ. и хим. стекла, 1985, т. 11, № 4, с. 501-504.
- [9] F e l t z A. Amorphe und glasartige anorganische Festkörper. Academic-Verlag Berlin, 1983, 460 S.
- [10] Б а й д а к о в Л.А. Б л и н о в Л.Н., П о ч е п ц о в а Н.С. - Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 15, с. 954-957.
- [11] Б а й д а к о в Л.А., Б л и н о в Л.Н. - Физ. и хим. стекла, 1987, т. 13, № 3, с. 340-345.
- [12] Б а л ь м а к о в М.Д. - Физ. и хим. стекла, 1986, т. 12, № 5, с. 527-535.
- [13] Л а н д а Л.М., Н и к о л а е в а И.Н. - ДАН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1407-1410.
- [14] Б л и н о в Л.Н. - В кн.: Стеклообразные полупроводники. Л., 1985, с. 176-177.

Ленинградский политехнический
институт им. М.И. Калинина

Поступило в Редакцию
15 ноября 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 1

12 января 1988 г.

МАКСИМАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ЧАСТИЦ В СЕРФОТРОНЕ В РЕЖИМЕ „НЕОГРАНИЧЕННОГО УСКОРЕНИЯ”

М.И. С и т н о в

Частицы плазмы, захваченные электростатической волной $\vec{E} = (E \sin(kx - \omega t), 0, 0)$ большой амплитуды, распространяющейся поперек внешнего магнитного поля $\vec{H} = (0, 0, H)$, ускоряются вдоль фронта волны до тех пор, пока x - компонента силы Лоренца $e(\sigma_y/c)Hx_{\text{эф}}$ не превысит возвращающую силу eE [1, 2].