

537.31.33

СТРУКТУРА ПОЛУПРОВОДНИКОВ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ

Ю. Г. Полтавцев

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	581
2. Теоретические основы дифракционных исследований некристаллических веществ	583
а) Случай статистически однородного простого неограниченного объекта (584).	
б) Случай статистически однородного простого ограниченного объекта (584).	
в) Многокомпонентные некристаллические вещества. Частный случай бинарных расплавов (585).	
3. Результаты исследований структуры ближнего порядка полупроводников в некристаллических состояниях	587
а) Жидкие полупроводники (расплавы) (587). 1) Элементарные полупроводники (587); 2. Полупроводники типа $A^{III}B^V$ (590); 3) Полупроводниковые соединения систем $A^{III}-B^{VI}$ (591); 4) Полупроводники типа $A^{IV}B^{VI}$ (593); 5) Расплавы системы мышьяк-сера (593); 6) Полупроводники типа $Sb_2B_3^{VI}$ (595); 7) Полупроводники типа $A^{VB}B^{VI}$ (595). б) Стеклообразные полупроводники (596). 1) Халькогены (596). 2) Сплавы системы мышьяк-сера и мышьяк-селен (596); 3) Халькогениды германия (598); 4) Сплавы систем $A^{IV}-B^V-C^{VI}$ (598); 5) Халькогалогениды мышьяка (599). в) Аморфные пленки полупроводников (599). 1) Элементарные полупроводники (599); 2) Полупроводники типа $A^{III}B^V$ (601); 3) Полупроводники типа $A^{III}B^{VI}$ (601); 4) Полупроводники типа $A^{IV}B^{VI}$ (601); 5) Полупроводники типа $A_2^{VB}B_3^{VI}$ (601); 6) Полупроводники типа $A^{PIV}C_2^V$ (602).	
4. Основные черты общих закономерностей структурообразования некристаллических полупроводников	603
а) Роль исходной структуры кристалла в формировании структуры ближнего порядка расплавов (603). б) Классификация расплавов (605). в) Изменения ближнего порядка при переходе по типу полупроводник — металл. (607). г) Изменения ближнего порядка при переходе по типу полупроводник-полупроводник (607). д) Изменения ближнего порядка при переходе расплав-стекло (607). е) Изменения ближнего порядка при переходе кристалл-(пар)-аморфная пленка (608)	
Цитированная литература	610

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследованиям полупроводников в некристаллических состояниях уделяется чрезвычайно большое внимание. Прежде всего это обусловлено тем обстоятельством, что жидкости (расплавы), стекла и аморфные пленки находят все большее практическое применение, причем преимущественно в тех областях, где использование кристаллических веществ невозможно либо нецелесообразно. Возможности применения жидких полупроводников еще недостаточно ясны, но их всесторонние исследования имеют большое значение для современной электротехнологии и электрохимии.

При охлаждении полупроводниковых расплавов возможно их затвердевание без кристаллизации. В этом случае образуются стекла, особый класс которых халькогенидные стекла, открытые Н. А. Горюновой и Б. Т. Коломийцем, — обладает удивительно удачным сочетанием полезных физических свойств. Последнее вместе с открытым недавно явлением переключения обуславливает их обширные применения, охватывающие ИК оптику, квантовую электронику, космическую и вычислительную технику и др. Перспективно применение халькогенидных стекол для решения задач голографии и создания бессеребряной фотографии.

Аморфные пленки полупроводников находят широкое применение в вычислительной технике и микроэлектронике. Наиболее распространенные способы их получения состоят в осаждении пара на холодную подложку. Варьированием технологических параметров, влияющих на молекулярный состав паров и характер межатомных взаимодействий на подложке, намечается возможность получения пленок с широкой гаммой физических свойств.

Практическое использование жидких и стеклообразных полупроводников базируется на фундаментальных научных исследованиях Регеля¹⁻³, обнаружившего сам факт существования полупроводимости в жидком состоянии, и Коломийца^{4, 5}, установившего, что стеклообразные полупроводники плохо поддаются легированию. В 1950 г. А. Ф. Иоффе, основываясь на данных А. Р. Регеля, пришел к выводам, что периодичность кристалла (дальний порядок) оказывается несущественной для перевода электронов в состояние проводимости, но изменения ближнего порядка самым решительным образом отражаются на электрических свойствах полупроводников. В качестве важнейших первоочередных задач физики полупроводников А. Ф. Иоффе предлагал проводить дальнейшие исследования физических свойств, «а также проследить за рентгеноструктурными данными о ближнем порядке в твердом и жидком состояниях»⁶.

Обширные изучения температурных изменений физических свойств при плавлении и в жидком состоянии, проведенные в последующем, позволили А. Р. Регелю классифицировать все полупроводники на плавающиеся по типу полупроводник — металл и полупроводник — полупроводник^{7, 8}. Несколько позднее В. М. Глазовым было установлено^{9, 10}, что переход полупроводник — полупроводник происходит при плавлении, а переход полупроводник — металл распространяется на определенный температурный интервал в жидкой фазе. Однако изучению структуры ближнего порядка расплавов прямыми дифракционными методами уделялось недостаточно внимания. Это привело к тому, что до недавнего времени результаты преимущественно единичных рентгенографических исследований жидких Ge, полупроводников $A^{III}B^{V}$ и халькогенов составляли основную сумму знаний по этому вопросу. Естественно, что не были решены важные научные задачи, состоящие в нахождении общих закономерностей структурных изменений различных типов полупроводников при плавлении, лежащих в основе изменений их физических свойств (в частности, при переходах полупроводник — металл и полупроводник — полупроводник), вопросы о роли исходной структуры кристалла в формировании структуры ближнего порядка расплава, об особенностях характера межатомных взаимодействий в расплавах в широком интервале температур и т. п. Только в последнее время структурным исследованиям расплавов начали уделять пристальное внимание.

К структурным исследованиям расплавов непосредственно примыкают исследования ближнего порядка стекол. По-видимому, к настоящему времени единственно всеобъемлющей теорией стеклообразования является кинетическая теория Тёрнбала и Коэна^{11, 12}, согласно которой

основным условием стеклообразования являются большие значения отношений свободных энергий активации процессов образования центров кристаллизации и роста кристаллов к температуре, ниже которой могут образовываться кристаллы. Для применения этой теории к конкретным материалам необходимы знания структурных особенностей расплава и сформированного из него стекла, а также природы атомных перестроек при затвердевании расплава.

Изучению процессов формирования, структуры и свойств аморфных пленок в настоящее время также уделяется пристальное внимание. Установлено¹³, что существуют два механизма конденсации паров на подложку: пар — кристалл и пар — жидкость. При критической для каждого вещества температуре происходит смена одного механизма конденсации другим, существует также интервал гетерогенной конденсации по обоим механизмам. В последнем случае, как и при конденсации по механизму пар — жидкость, возможно образование аморфных пленок. Поэтому аморфное состояние вещества можно рассматривать как возможную модель жидкого состояния, в котором «заморожены» основные структурные элементы последнего. Следовательно, изучение структуры ближнего порядка аморфных пленок, как и стекол, целесообразно проводить в непосредственной связи с исследованиями структуры жидкостей.

Формулировка важнейших первоочередных задач физики полупроводников, данная А. Ф. Иоффе, и соображения о целесообразности изучения структуры ближнего порядка стекол и аморфных пленок в неразрывной связи с исследованиями расплавов, изложенные выше, определили цель настоящей статьи — критический обзор известных результатов дифракционных исследований полупроводников в некристаллических состояниях для нахождения общих закономерностей структурных изменений при переходах кристалл — расплав, расплав — стекло и кристалл — (пар) — аморфная пленка, лежащие в основе изменений физических свойств.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Дифракционные методы являются прямыми методами исследования структуры ближнего порядка некристаллических веществ. Они основаны на изучении углового распределения рассеяния когерентного излучения и позволяют получить абсолютные значения преимущественных межатомных расстояний r_i , координационных чисел Z_i , радиуса упорядоченного расположения атомов R_0 , и сделать выводы о наиболее вероятной геометрии расположения ближайших соседей и характере межатомных взаимодействий. Основными уравнениями теории дифракции¹⁴ являются выражения для интенсивности рассеяния $I_N(s)$ совокупностью N атомов

$$I_N(s) = f^2(s) \int p(r) \exp(-isr) dv_r \quad (1)$$

и структурного фактора

$$i(s) = v_1 \int \frac{p(r)}{V} \exp(-isr) dv_r, \quad (2)$$

в которых

$$p(r) = \int \rho(u) \rho(u+r) dv_u \quad (3)$$

— обобщенная функция Паттерсона, $v_1 = V/N$ и $p(r)/V$ — среднее значение произведения атомных плотностей $\rho(u)$ в двух точках, разделенных вектором r . Все разнообразные выражения для $I_N(s)$ и $i(s)$, известные в литературе, являются лишь их следствиями, соответствующими частным предположениям относительно $p(r)$. Рассмотрим некоторые из них.

а) Случай статистически однородного простого неограниченного объекта

Структура ближнего порядка таких веществ определяется статистической функцией $Z(\mathbf{r})$:

$$Z(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) + \frac{W(\mathbf{r})}{v_1}, \quad (4)$$

в которой δ -функция отвечает положению начального атома, а $W(\mathbf{r})$ — вероятности расположения его соседей, причем $W(\mathbf{r}) = 1$ при $|\mathbf{r}| \geq R_0$. Среднее значение $\langle p(\mathbf{r}) \rangle$ связано с $Z(\mathbf{r})$ соотношением¹⁵

$$\left\langle \frac{p(\mathbf{r})}{V} \right\rangle = \frac{Z(\mathbf{r})}{v_1}; \quad (5)$$

теперь для случая статистически однородного объекта формула (2) переходит в

$$i(s) = 1 + \frac{1}{v_1} \delta(s) + \frac{1}{v_1} \int [W(\mathbf{r}) - 1] \exp(-isr) dv_r \quad (6)$$

и, применяя преобразование Фурье, для кривой радиального распределения атомов (КРРА) получаем

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int \left[i(s) - 1 - \frac{1}{v_1} \delta(s) \right] s \sin sr ds. \quad (7)$$

Положения максимумов этой кривой отвечают преимущественным расстояниям к равноудаленным соседям и являются радиусами координационных сфер, а площади под ними

$$Z_i = \int_{r_i - \Delta r}^{r_i + \Delta r} 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (8)$$

— координационными числами.

б) Случай статистически однородного простого ограниченного объекта

Под статистически однородными ограниченными объектами понимают объекты, которые в структурном отношении идентичны объему, вырезанному воображаемой поверхностью в неограниченном веществе. Если $\sigma(\mathbf{r})$ — фактор формы, то

$$\langle p(\mathbf{r}) \rangle = \frac{V}{v_1} Z(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}), \quad (9)$$

где

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int \sigma(\mathbf{u}) \sigma(\mathbf{u} + \mathbf{r}) dv_u \quad (10)$$

— объем, общий для объекта и «двойника», получающегося из объекта путем его смещения на вектор \mathbf{r} . Из ряда свойств $V(\mathbf{r})$ отметим, что это функция убывающая, равная нулю, когда $|\mathbf{r}|$ становится больше максимального измерения объекта в направлении \mathbf{r} .

С учетом (9), (10) выражение (2) для случая статистически однородного ограниченного объекта преобразуется к виду

$$i(s) = 1 + \frac{1}{v_1} \int V(\mathbf{r}) \exp(-isr) dv_r + \frac{1}{v_1} \int V(\mathbf{r}) [W(\mathbf{r}) - 1] \exp(-isr) dv_r. \quad (11)$$

Уравнение (11) переходит в (6) при замене $V(r)$ единицей. Оценим точность такого приближения, не рассматривая первый интеграл, соответствующий малоугловому рассеянию¹⁵. Относительная ошибка при такой замене не может быть больше $\varepsilon = 1 - V(R_0)$, поскольку $W(R_0) = 1$ и $V(r)$ является функцией убывающей. Если максимальное измерение объекта R , то $V(R_0) = (R - R_0)/R$ и ошибка $\varepsilon = R_0/R$. Экспериментальные данные показывают, что для реальных объектов $R_0 \sim 10 - 20 \text{ \AA}$, а $|R|$ — величина макроскопическая. Если даже $R = 1 \text{ мм}$, то $\varepsilon \sim 10^{-6}$, т. е. существенно меньше точности реальных прецизионных измерений дифракционных картин на современных дифрактометрах (1—2%).

в) Многокомпонентные некристаллические вещества.

Частный случай бинарных расплавов

Структура ближнего порядка многокомпонентных некристаллических веществ описывается парциальными КРРА $\rho_{ij}(r)$, которые связаны с общими КРРА $U(r)$ соотношением¹⁶

$$4\pi r^2 U(r) \equiv 4\pi r^2 \sum_{i,j} n_i k_i k_j \rho_{i,j}(r) = \\ = 4\pi r^2 \left(\sum_i n_i k_i \right)^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int [i(s) - 1] s \sin sr ds, \quad (12)$$

где n_i — концентрация компонента i , ρ_0 — средняя плотность, $k_i^2 = \langle f_i^2(s) / \sum n_i f_i^2(s) \rangle$, а $i(s)$ — общий структурный фактор:

$$i(s) = 1 + \frac{(I_N(s)/N) - \sum_i n_i f_i^2(s)}{\sum_i n_i f_i^2(s)}. \quad (13)$$

Общая КРРА $U(r)$ является линейной комбинацией $\rho_{i,j}(r)$. Из формулы (12) следует, что вследствие различия амплитуд рассеяния $U(r)$ будет в большей степени определяться взаимным расположением компонентов с большими $f(s)$, чем расположением атомов с меньшими амплитудами рассеяния. Поэтому положение ее максимумов не соответствуют действительным значениям преимущественных межатомных расстояний, но оказываются смещенными к значениям расстояний между атомами с большими $f(s)$, а многочисленные расстояния между атомами с малыми $f(s)$ менее заметны. Площади

$$A_i = \int_{r_i - \Delta r}^{r_i + \Delta r} 4\pi r^2 U(r) dr \quad (14)$$

под максимумами общей КРРА не отвечают, как для простых веществ, значениям координационных чисел. Поэтому интерпретацию таких КРРА проводят, испытывая различные модели структуры ближнего порядка и привлекая данные термодинамических и физико-химических исследований — естественно, что достаточно надежные результаты в основном ограничиваются сведениями, относящимися к первой координационной сфере.

Для бинарных веществ выражение (13) для общего структурного фактора может быть записано в виде¹⁷

$$i(s) - 1 = n_1 k_1^2 [i_{11}(s) - 1] + n_2 k_2^2 [i_{22}(s) - 1] + 2n_1 k_1 k_2 [i_{21}(s) - 1], \quad (15)$$

где $i_{i,j}(s)$ — парциальные структурные факторы, определяемые соотношением

$$i_{i,j}(s) = 1 + \int 4\pi r [\rho_{i,j}(r) - n_i \rho_0] \frac{\sin sr}{s} dr. \quad (16)$$

Если $i_{i,j}(s)$ известны, то могут быть найдены парциальные КРРА:

$$4\pi r^2 \rho_{i,j}(r) = 4\pi r^2 n_i \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int [i_{i,j}(s) - 1] s \sin sr ds \quad (17)$$

и парциальные координационные числа:

$$Z_{i,j} = \int 4\pi r^2 \rho_{i,j}(r) dr, \quad (18)$$

которые связаны с величиной площади под максимумами общей КРРА соотношением

$$A = n_1 k_1^2 Z_{11} + n_2 k_2^2 Z_{22} + 2n_1 k_1 k_2 Z_{21}. \quad (19)$$

Для полного описания структуры ближнего порядка бинарных некристаллических веществ необходимо знать три парциальные КРРА, которые рассчитываются как трансформанты Фурье трех соответствующих структурных факторов. Однако в отдельном дифракционном эксперименте измеряется только общий структурный фактор, являющийся линейной комбинацией $i_{i,j}(s)$. Весовые множители в (15) зависят от концентрации и атомных амплитуд рассеяния, последние для разных излучений различаются. Поэтому если измерить $i(s)$ в трех экспериментах — рентгено-, нейтроно- и электронографическом, то, в принципе, можно найти парциальные структурные факторы (а по ним и парциальные КРРА), как решения системы трех уравнений, каждое из которых имеет вид (15). Такой эксперимент еще не проведен, но известна комбинация рентгенографических и нейтронографических данных для специального случая¹⁸. В работе¹⁹ использовался тот факт, что атомные амплитуды рассеяния нейтронов различаются для изотопов. Поэтому, проведя три нейтронографических эксперимента с образцами одинакового состава, но содержащими различные изотопы одного из компонентов, также можно аналогичным образом найти парциальные структурные факторы.

Особый интерес представляет случай бинарных расплавов. Экспериментальные данные показывают, что специфичность теплового движения атомов в них часто приводит либо к устранению различия силовых полей компонентов, либо к преимущественному существованию группировок атомов с наиболее энергетически выгодным ближним порядком. Первое отвечает статистическому распределению атомов разного сорта, последнее проявляется в сходстве общих структурных факторов расплавов разных концентраций²⁰ и в их близости к суперпозиции общих структурных факторов «реперных» составов²¹. В этих случаях есть основание предполагать, что парциальные структурные факторы не зависят от концентрации компонентов^{21, 22} и, оставаясь в рамках только одного дифракционного метода, например, рентгенографического, можно экспериментально определить $i_{j,i}(s)$ (и $4\pi r^2 \rho_{i,j}(r)$), измерив общие структурные факторы $i'(s)$ ряда расплавов различного состава, как решения систем уравнений вида

$$\left. \begin{aligned} i'(s) - 1 &= n'_1 k'_1{}^2 [i_{11}(s) - 1] + n'_2 k'_2{}^2 [i_{22}(s) - 1] + 2n'_1 k'_1 k'_2 [i_{21}(s) - 1], \\ i''(s) - 1 &= n''_1 k''_1{}^2 [i_{11}(s) - 1] + n''_2 k''_2{}^2 [i_{22}(s) - 1] + 2n''_1 k''_1 k''_2 [i_{21}(s) - 1], \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Найденные из (20) парциальные структурные факторы, естественно, соответствуют $i_{i,j}(s)$ для расплава конкретного состава с той точностью, с которой справедливо сделанное предположение. Точность приближения

соответствует точности выполнения равенства (19)²³. Этим способом определены структурные факторы расплавов систем Ag — Sn²¹, Au — Sn²⁴, Cu — Sn²⁵, Ag — Mg²⁶, Mg — Sn²³. Оказалось, что $i_{i,j}(s)$ очень чувствительны к ошибкам измерений $i'(s)$ ²¹, поэтому необходимо исследовать расплавы более трех составов и находить парциальные структурные факторы решением переопределенных систем уравнений (20). При заданной экспериментальной ошибке точность вычислений *) $i_{i,j}(s)$ возрастает с увеличением числа уравнений в системах, т. е. при использовании $i'(s)$ возможно большего числа образцов разного состава. Если при изменении температуры в определенном интервале не сильно изменяется характер межатомных взаимодействий в расплавах, то для вычислений $i_{i,j}(s)$ представляется возможным привлекать данные измерений $i'(s)$ при различных температурах. При этом увеличивается число уравнений в системе (20) при использовании $i'(s)$ только для трех составов, но найденные $i_{i,j}(s)$ теперь являются усредненными по концентрационному и температурному интервалам¹⁷.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ

а) Жидкие полупроводники (расплавы)

1) Элементарные полупроводники. К элементарным относятся полупроводники типа A^{IV} и халькогены. Гендус²⁷ первым исследовал структуру расплавленного Ge ($T_{пл} = 937^\circ\text{C}$) при 1000°C . На правой ветви кривой интенсивности рассеянных рентгеновых лучей им обнаружен побочный максимум, который ранее наблюдался на кривых интенсивности жидких полуметаллов и связывался с «рыхлой» упаковкой атомов²⁸. Значения радиуса первой координационной сферы и координационного числа определены равными $r_1 = 2,7 \text{ \AA}$ и $Z_1 = 8$. Сравнение этих данных с соответствующими значениями для кристалла $r_{1k} = 2,44 \text{ \AA}$, $Z_{1k} = 4$ показало, что плавление сопровождается существенным изменением ближнего порядка, а следовательно, и характера межатомных связей. Это объясняло тот факт, что при переходе кристалл — расплав Ge утрачивает полупроводниковые свойства. Последующие исследования расплава при высоких ($1000\text{—}1300^\circ\text{C}$) температурах^{29–32} дали достаточно согласующиеся между собой результаты: $r_1 = 2,73\text{—}2,83 \text{ \AA}$, $Z_1 = 5,8\text{—}7,1$; было установлено, что структура ближнего порядка жидкого Ge хорошо описывается моделью «размытой» простой кубической (ПК) решетки. При понижении температуры расплава до 940 ³³, 985 ³⁰ $^\circ\text{C}$ проявляется тенденция к понижению координационного числа, но r_1 остается практически неизменным. Октаэдрическая координация ближайших соседей искажается и структура ближнего порядка расплава приобретает черты сходства со структурой β -олова^{30, 31}.

Жидкий Si ($T_{пл} = 1414^\circ\text{C}$) впервые исследован в работе³⁴, для температуры 1500°C найдены $r_1 = 2,8 \text{ \AA}$ и $Z_1 = 6,7$. На рис. 1 приведена КРРА в расплаве, штриховая кривая, рассчитанная согласно^{35, 36}, — КРРА в кристалле при $T = T_{пл}$. Эти кривые описывают совершенно различные распределения атомов, что свидетельствует о разрушении ковалентных связей кристалла при переходе в расплавленное состояние. Структура ближнего порядка расплавленного Si, как и Ge, хорошо отвечает модели «размытой» ПК решетки — это не удивительно, поскольку

*) Методом наименьших квадратов.

Ge и Si являются кристаллохимическими аналогами. Основываясь на этом, можно было ожидать искажения октаэдрической координации соседей при понижении температуры расплава, но исследование³⁷ жидкого Si при 1420, 1520 и 1650 °C этого не выявило.

Валентная электронная конфигурация атомов халькогенов ns^2np^4 предопределяет две ковалентные связи с ближайшими соседями, которые

могут находиться либо в *цис*-, либо в *транс*-положениях³⁸. Первое отвечает образованию кольцевых молекул, последнее — длинных атомных цепей. С увеличением атомного номера элемента склонность к реализации *цис*-положений соседей уменьшается.

Мейер³⁹ описал свыше 30 аллотропических модификаций серы, отметив, что стабильны только четыре: ромбическая (α -форма), моноклинная (β -форма), молекулы (S_8) в виде восьмичленных колец и бирадикальных цепей (S_μ). Многие метастабильные модификации могут быть получены из жидкого со-

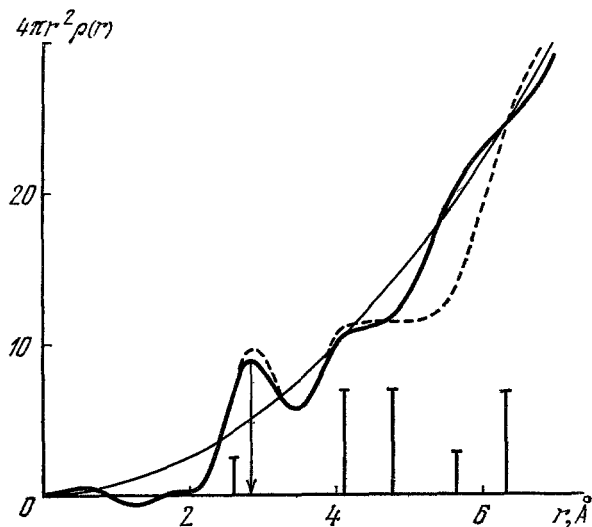


Рис. 1. Кривая радиального распределения атомов в жидком Si.

стояния, при этом весьма критичными параметрами являются исходная температура расплава и скорость его охлаждения.

Структура жидкой серы ($T_{пл} = 112$ °C) изучалась неоднократно^{40–42}; наиболее интересной из первых работ мы считаем работу Гингрича⁴³, в которой проведено исследование расплава в интервале 124–340 °C. Было найдено, что нагрев расплава приводит к смещению первых двух максимумов кривых интенсивности рассеянных рентгеновых лучей в сторону малых s . КРРА в жидкой сере для всех температур оказались сходными, а $r_1 = 2,07$ Å и $Z_1 = 1,7$ — неизменными. Позднее Принс⁴⁴ и Томпсон и Гингрич⁴⁵ показали, что при нагреве жидкой S до 340 °C положение первого максимума кривой интенсивности не изменяется, но на его левом склоне присутствует дополнительный максимум, интенсивность которого сильно зависит от температуры. Это и воспринималось как температурное изменение положения первого максимума, поскольку геометрия съемки в работе⁴³ не обеспечивала разрешения дополнительного максимума. В работе⁴⁵ значение r_1 найдено равным 2,07 Å, а Z_1 — монотонно уменьшающимся от 2,22 (при 120 °C) до 1,97 (при 300 °C).

В недавней работе⁴⁶ проведены прецизионные измерения кривых интенсивности рассеянных рентгеновых лучей жидкой серой при 100–250 °C. Это кривые, приведенные на рис. 2, можно разделить на три группы соответственно температурным интервалам 100–130 °C, 170–200 °C и 250 °C. Различия кривых интенсивности, безусловно, свидетельствуют о различии структуры ближнего порядка расплава.

На рис. 3 приведены КРРА в жидкой сере из⁴⁶, по которым определены $r_1 = 2,20$ Å и $Z_1 = 2,4$ для 100 °C, $r_1 = 2,15$ Å и $Z_1 = 2,4$ для 170 °C и $r_1 = 2,08$ Å, $Z_1 = 2,6$ для 250 °C. Повышение температуры расплава

приводит не только к уменьшению r_1 , но и изменению асимметрии K первого максимума КРРА со стороны малых r , причем максимальные

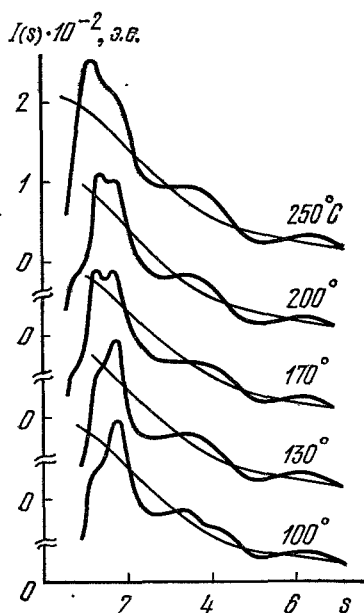


Рис. 2. Кривые интенсивности рассеянных рентгеновских лучей жидкой S.

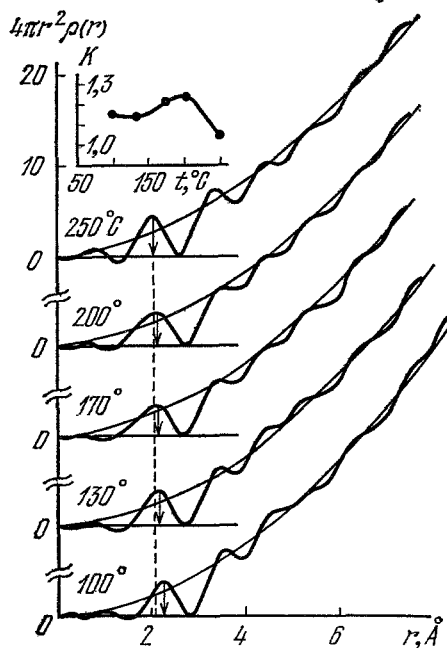


Рис. 3. Кривые радиального распределения атомов в жидкой S. Приведено температурное изменение асимметрии K первого максимума.

значения K соответствуют температурам 170—200 °C. Это связывается⁴⁶ с наличием низкомолекулярных образований S_2 , S_3 в расплаве наряду с «молекулами» S_8 ; последние только при 100—130 °C являются преимущественными структурными элементами расплава.

Селен ($T_{пл} = 220$ °C) кристаллизуется в двух моноклинных (α и β) и одной гексагональной модификациях⁴⁷; термодинамически устойчива только последняя. Моноклинные модификации построены из «молекул» Se_8 , кратчайшее межатомное расстояние в которых $r'_{1h} = 2,34$ Å, а гексагональная модификация — из винтовых атомных цепей с $r''_{1h} = 2,37$ Å. Структура жидкого Se изучалась в работах^{48–52}, результаты исследований хорошо согласуются между собой. На рис. 4 приведены КРРА в расплаве при 230, 300 и 430 °C, взятые из работы⁵²; положение первого максимума КРРА в

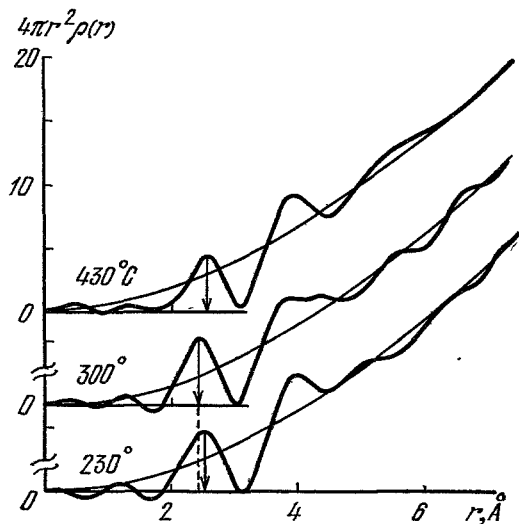


Рис. 4. Кривые радиального распределения атомов в жидком Se.

расплаве при 230°C $r_1 = 2,38 \text{ \AA}$ близко к r'_{1k} , при температуре 300°C значение $r_1 \approx r'_{1k}$, а при 430°C кратчайшее межатомное расстояние снова оказывается близким к r'_{1k} . Это наводит на мысль, что преимущественными структурными элементами расплава являются винтовые цепи, как в гексагональной модификации кристалла, но существует температурный интервал вблизи 300°C , где энергетически выгодно также существование «молекул» Se_8 . Рихтер⁴⁸ допускает возможность существования в расплаве, кроме атомных цепей и «молекул» Se_8 , плоских цепей и «молекул» Se_6 .

Теллур ($T_{\text{пл}} = 442^\circ\text{C}$) кристаллизуется в гексагональную решетку, построенную из зигзагообразных атомных цепей с $r_{1k} = 2,835 \text{ \AA}$ и $Z_{1k} = 2$ ⁴⁷. Первое исследование жидкого Те при 485 и 610°C проведено Бушертом⁵³; координационное число для обеих температур найдено равным $Z_1 = 2,3$, а первый максимум КРРА — находящимся при $r_1 = 2,9 \text{ \AA}$. Поскольку $r_1 > r_{1k}$ и $Z_1 \approx Z_{1k}$, сделан вывод, что при плавлении кристалла сохраняется цепочечный характер структуры, но межатомные расстояния в цепях несколько увеличиваются.

В работе⁵⁴ также проведено исследование ближнего порядка расплавленного теллура вблизи $T_{\text{пл}}$, значения $r_1 = 2,95 \text{ \AA}$ и $Z_1 = 2,4$ для температур 450 и 510°C получены близкими к данным⁵³. Испытаны два подхода к интерпретации КРРА, основанные на предположениях об увеличении и неизменности r_{1k} при плавлении кристалла соответственно. В последнем случае можно заключить, что структурными элементами расплава при 450°C являются атомные цепи с $r_1 = r_{1k}$, содержание, как показали расчеты, $N = 20$ атомов, нагрев до температуры 510°C приводит к уменьшению N до 10.

Модели структуры ближнего порядка расплавленного Те вблизи $T_{\text{пл}}$, следующие из обоих подходов к интерпретации КРРА, близки. В качестве

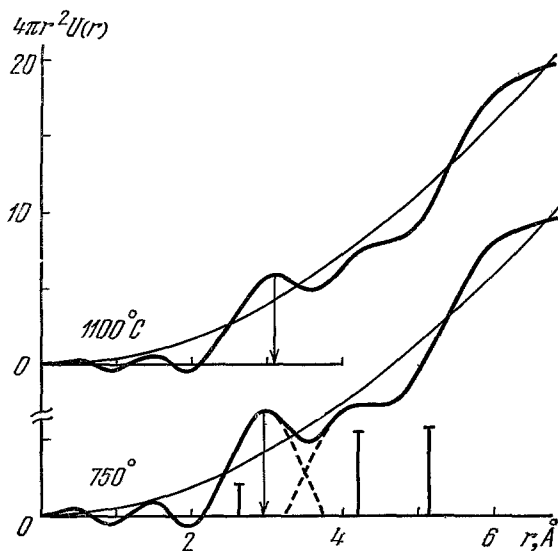


Рис. 5. Кривые радиального распределения атомов в жидком GaSb.

структурных элементов расплава они содержат атомные цепи, различающиеся только величиной r_1 . По известным дифракционным данным нельзя отдать предпочтение ни одной из них. Повышение температуры жидкого теллура до 1700°C приводит к возрастанию координационного числа до ~ 6 , а r_1 — до $3,07 \text{ \AA}$ ⁵⁵.

2) Полупроводники типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ кристаллизуются в решетку ZnS, «рыхлая» упаковка атомов в которой обусловлена преимущественно ковалентным характером ме-

жатомных связей⁵⁶. В жидком состоянии исследованы GaSb⁵⁷, InSb^{58, 59} и InAs⁶⁰.

Рентгенографическое исследование GaSb ($T_{\text{пл}} = 712^\circ\text{C}$) проведено при 750 и 1100°C . На рис. 5 приведены КРРА в расплаве, вертикальными

отрезками указано расположение координационных сфер в кристалле: $r_{1k} = 2,64 \text{ \AA}$, $r_{2k} = 4,30 \text{ \AA}$, $r_{3k} = 5,07 \text{ \AA}$, $Z_{1k \text{ Ga}}(\text{Sb}) = Z_{1k \text{ Sb}}(\text{Ga}) = 4$, $Z_{2k \text{ Ga}}(\text{Ga}) = Z_{2k \text{ Sb}}(\text{Sb}) = 12$. Для температуры 750°C получены $r_1 = 3,0 \text{ \AA}$, $Z_{1 \text{ Ga}}(\text{Sb}) = Z_{1 \text{ Sb}}(\text{Ga}) = 5,8$, $r_2/r_1 = \sqrt{2}$ и сделан вывод, что структура расплава хорошо соответствует модели «размытой» ПК решетки. Увеличение r_{1k} и Z_{1k} при переходе кристалл — расплав, безусловно, связано с разрушением ковалентных межатомных связей и объясняет утрату при этом полупроводниковых свойств ⁶¹.

Нагрев расплава до 1100°C приводит к переходу к статистическому распределению атомов разного сорта и небольшим увеличениям r_1 и Z_1 . Исследования структуры ближнего порядка жидких антимонида и арсенида индия дали сходные результаты.

3) Полупроводниковые соединения систем $\text{A}^{\text{III}}-\text{B}^{\text{VI}}$. Элементы IIIB подгруппы Периодической системы образуют с халькогенами большое число соединений, среди которых наиболее характерными являются $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ и $\text{Ti}_2\text{B}^{\text{VI}}$; остальные соединения неустойчивы. Из соединений эквиатомного состава в жидком состоянии

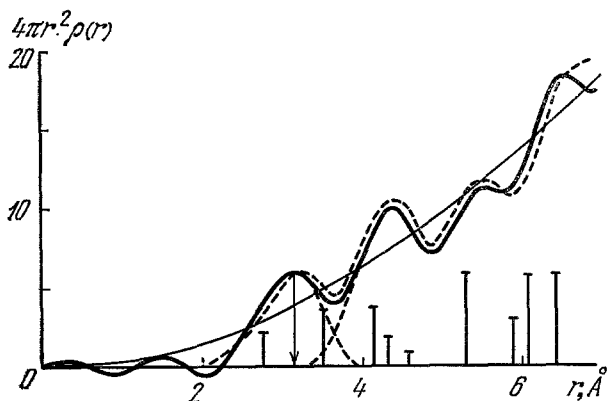


Рис. 6. Кривая радиального распределения атомов в жидком InTe .
Пунктир — КРРА в «размытой» ПК решетке.

исследован монотеллурид индия InTe ($T_{\text{пл}} = 696^\circ\text{C}$), кристаллизующийся в тетрагональную решетку. В последней атомы разного сорта располагаются слоями, причем различают атомы индия двух сортов. Атомы In_{II} окружены по тетрагональной призме восемью атомами Te на расстоянии $r_{1k}'' = 3,57 \text{ \AA}$, а атомы In_{I} координированы тетраэдрически на меньшем расстоянии $r_{1k}' = 2,78 \text{ \AA}$. Связь In_{II} с ближайшими соседями осуществляется p -электронами, а валентные электроны In_{I} находятся в состоянии sp^3 -гибридизации.

На рис. 6 приведена КРРА в жидком InTe при 750°C ⁶²; положение ее первого максимума $r_1 = 3,24 \text{ \AA}$ близко к среднему из r_{1k}' и r_{1k}'' , $Z_1 = 6,2$, $Z_2 = 9,5$. Хорошей моделью структуры ближнего порядка расплава является «размытая» ПК решетка с параметром $a = r_1$.

Соединения $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{IV}}$ кристаллизуются в структурных типах ZnS , дефектных по отношению к атомам металла, занимающим $1/3$ всех тетраэдрических пустот ГЦК решетки, образованной атомами халькогена. Каждый атом B^{III} , таким образом, окружен с трех сторон атомами A^{III} , а с четвертой — вакансией. Предполагается ⁶³, что электронные облака

из двух неспаренных электронов атомов B^{VI} перераспределяются таким образом, что пара электронов, принадлежащих аниону, будет принадлежать одновременно двум атомам, осуществляя тем самым связь. В сторону

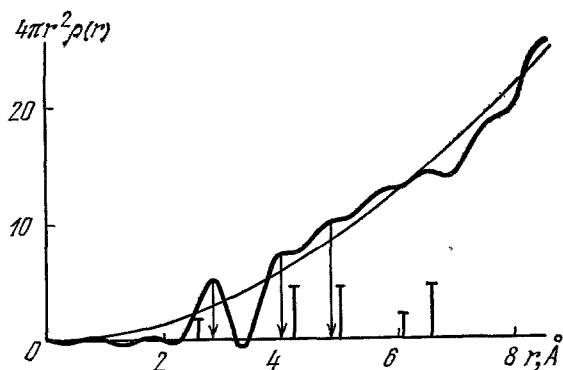


Рис. 7. Кривая радиального распределения атомов в жидком In_2Te_3 .

вакансии теперь направлены четыре заполненных двухэлектронных облака от каждого из окружающих дефект четырех атомов B^{VI} . Если считать, что эти облака могут быть формально приписаны также самому дефекту, то вакансии окажется соединенной с каждым атомом B^{VI} двухэлектронным «мостиком», как и обычный анион.

Структура ближнего порядка соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ исследована на примере In_2Te_3 ($T_{пл} = 667^\circ C$). На рис. 7 приведена КРРА в расплаве при температуре $700^\circ C$ ⁶⁴, найдено $r_1 = 2,90 \text{ \AA}$, $Z_{1Te}(In) = 3,75$, $Z_{1In}(Te) = 2,50$, в то время как в высокотемпературной β -форме кристалла $r_{1k} = 2,67 \text{ \AA}$, $Z_{1kTe}(In) = 4$, $Z_{1kIn}(Te) = 2,66$. Плавление теллурида индия, таким образом, приводит к небольшому уменьшению координационных чисел и увеличению радиуса первой координационной сферы, т. е. к разрыхлению упаковки атомов, характерной для кристалла. Интересно, что $InTe$ и In_2Te_3 , отличающиеся по составу всего на 10 ат. % Te , имеют существенно различную структуру ближнего порядка в расплавленном состоянии.

Селенид таллия имеет в кристаллическом состоянии тетрагональную решетку, в которой атомы располагаются слоями или образуют «молекулы» Tl_2Se . Основное взаимодействие осуществляется между слоями, оно сильнее ионного и имеет ковалентную составляющую. Такого же типа связь между атомами слоев и «молекул» Tl_2Se .

На рис. 8 приведена КРРА в расплавленном Tl_2Se ($T_{пл} = 390^\circ C$) при $460^\circ C$ и КРРА, рассчитанная по дебаеграмме поликристаллического образца при $20^\circ C$. Приведенные радиальные кривые обладают существенными чертами сходства и некоторыми чертами отличия. К последним, в частности, относится наличие максимума на КРРА при $r' = 2,4 \text{ \AA}$.

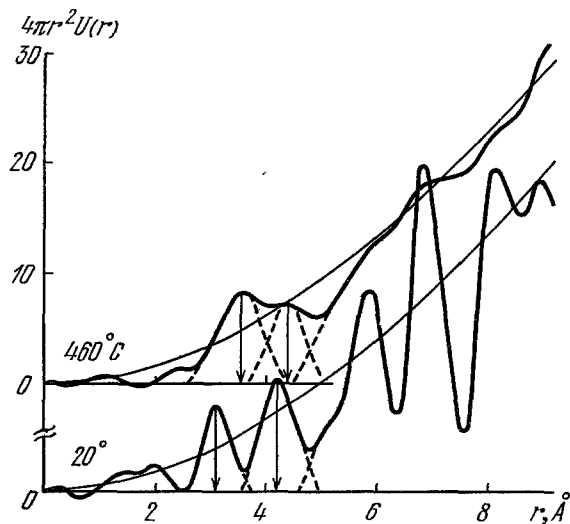


Рис. 8. Кривые радиального распределения атомов в кристаллическом ($20^\circ C$) и жидком ($460^\circ C$) Tl_2Se .

По-видимому, этот максимум не является ложным, поскольку при повышении температуры расплава, когда возрастает интегральная ширина структурных максимумов (и при изменении верхнего предела интегрирования при вычислении КРРА) он не исчезает и не смещается⁶⁴.

Сходство КРРА в расплавленном и кристаллическом Ti_2Se , безусловно, свидетельствует о том, что при плавлении упаковка атомов существенно не изменяется. Тогда наличие максимума при r' можно рассматривать как свидетельство нелинейности расплава — сосуществования «кристаллоподобных» группировок атомов и группировок, в которых валентность атомов Ti отлична от +1.

4) Полупроводники типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. По типу кристаллической структуры полупроводники $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$ подразделяются на две группы⁶⁵. В первую группу входят селениды и сульфиды Ge и Sn, а также низкотемпературная модификация GeTe (I), имеющие орторомбическую структуру. Ее можно рассматривать, как и структуру черного фосфора, построенной из атомных цепей, упакованных таким образом, что каждый атом имеет искаженную октаэдрическую координацию соседей. Ко второй группе относятся халькогениды Pb, теллурид Sn и высокотемпературная модификация GeTe (II), в которых упаковка атомных цепей обеспечивает образование кристаллической решетки типа NaCl.

Структура ближнего порядка полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ обеих групп изучена на примере GeSe и GeTe. На рис. 9 приведены КРРА в расплавах вблизи $T_{\text{пл}}$, положения первых максимумов этих кривых r_1 меньше кратчайших межатомных расстояний в соответствующих кристаллах. Координационные числа в жидком GeSe определены равными $Z_1 = 4$ и $Z_2 \approx 10$, что свидетельствует о преимущественно тетраэдрической координации ближайших соседей. Эти данные интерпретируются как свидетельство усиления ковалентной составляющей межатомных связей и существенное изменение упаковки атомов при плавлении кристалла соответственно. Структурные изменения GeTe при переходе кристалл—расплав аналогичны, но в этом случае можно допустить также существование «кристаллоподобных» группировок атомов в расплаве.

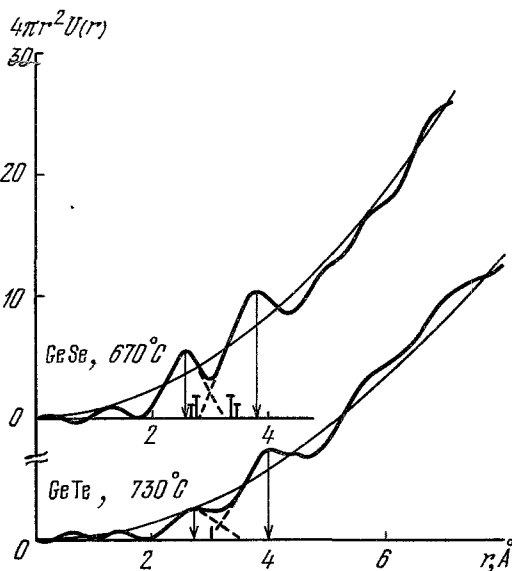


Рис. 9. Кривые радиального распределения атомов в жидких GeSe и GeTe.

5) Расплавы системы мышьяк — сера. В системе As — S существуют соединения As_2S_2 , As_2S_3 и As_2S_5 ; последнее неустойчиво. Трисульфид мышьяка в кристаллическом состоянии имеет моноклинную решетку, в которой атомы располагаются слоями. В словах можно выделить атомные цепи, соединенные в 12-членные гофрированные кольца, так что $Z_{1hs}(\text{As}) = 3$, $Z_{1h\text{As}}(\text{S}) = 2$, а расстояния между бли-

жайшими соседями несколько различаются $r_{1h} = 2,15 - 2,34 \text{ \AA}$. Структуру кристалла As_2S_5 определить не удалось, составам с большим содержанием серы соответствует эвтектика ⁶⁷.

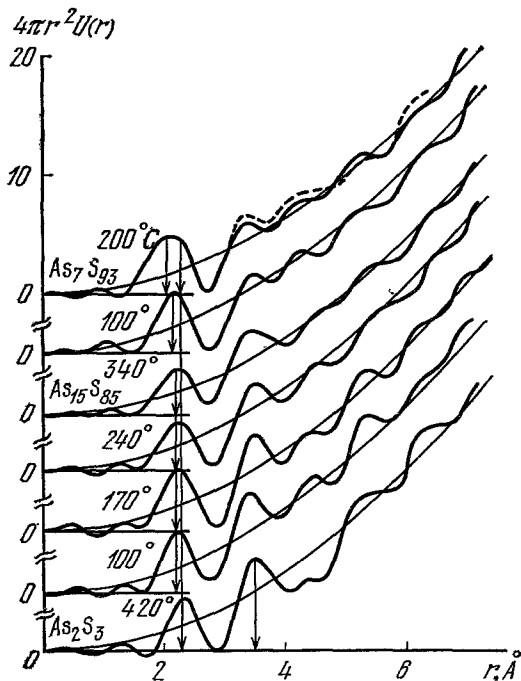


Рис. 10. Кривые радиального распределения атомов в расплавах As — S.

Повышение содержания серы приводит к «квазиэвтектической» структуре расплава, элементами которой являются группировки атомов As_2S_3 и S, причем последние располагаются преимущественно в полостях между атомными полосами. Рассчитанная для такой модели КРРА в расплаве $\text{As}_7\text{S}_{9,3}$ близка к экспериментальной (см. штриховую кривую на рис. 10).

На рис. 11 приведены разностные парциальные КРРА в расплавах As — S, рассчитанные по данным рентгенографического эксперимента ⁶⁹. Первые два максимума $4\pi r^2 g_{S,S}(r)$ -кривой находятся при $r_1 = 2,1 \text{ \AA}$, $r_2 = 3,5 \text{ \AA}$, практически совпадая с соответствующими значениями для жидкой серы при 100—200 °C. Это, безусловно, является свидетельством существования в расплаве группировок атомов серы с присущей ей струк-

туру кристалла As_2S_5 определить не удалось, составам с большим содержанием серы соответствует эвтектика ⁶⁷.

В работе ⁶⁸ исследована структура ближнего порядка расплавов As_2S_3 , $\text{As}_{15}\text{S}_{85}$ и $\text{As}_7\text{S}_{9,3}$ в широком интервале температур. На рис. 10 приведены КРРА в этих расплавах, для As_2S_3 при 420 °C получены $r_1 = 2,30 \text{ \AA}$, $Z_{1S}(\text{As}) = 3,8$, $Z_{1As}(\text{S}) = 2,5$. Значение r_1 в расплаве попадает в интервал расстояний между ближайшими соседями в кристалле, но $Z_{1S}(\text{As})$ и $Z_{1As}(\text{S})$ превышают соответствующие значения $Z_{1KS}(\text{As})$ и $Z_{1KAs}(\text{S})$. Это интерпретируется как свидетельство изменения способа соединения атомных цепей при плавлении. Основываясь на абсолютных значениях координационных чисел, найдено, что наиболее вероятно соединение цепей в 8-членные кольца с образованием атомных полос, разделенных полостями.

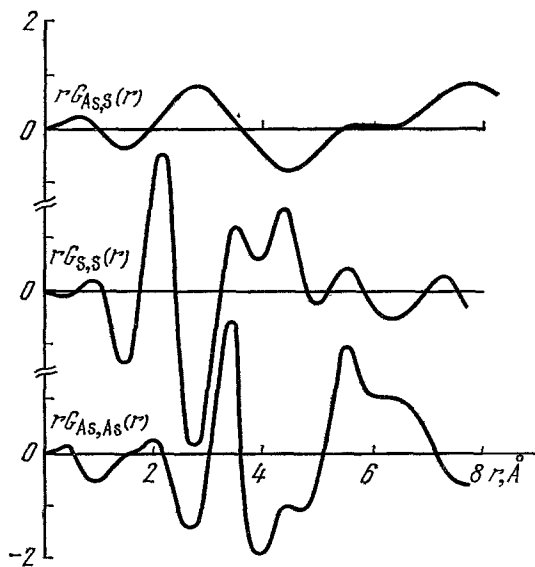


Рис. 11 Парциальные разностные кривые радиального распределения атомов в расплавах As — S.

Рис. 11 Парциальные разностные кривые радиального распределения атомов в расплавах As — S.

турой ближнего порядка. Если в расплавах существуют также группировки атомов As, то первый максимум на $4\pi r^2 g_{As, As}(r)$ -кривой следует ожидать при $r_1 = 2,42 \text{ \AA}$, равному удвоенному значению ковалентного радиуса атома мышьяка. Однако первый максимум этой кривой находится при $r = 3,5 \text{ \AA}$, свидетельствуя о том, что валентных связей между соседними атомами As, следовательно, и таких группировок атомов, в расплаве нет. Атомы As связаны между собой посредством атомов серы. При средней длине As—S-связи $r_1 = 2,3 \text{ \AA}$ рассчитанное значение угла между валентными связями атомов мышьяка равно $S-\hat{As}-S = 91^\circ$. Отметим, что в кристалле $^{47} S-\hat{As}-S = 99^\circ$.

Парциальная КРПА $4\pi r^2 g_{As, S}(r)$ сильно размыта — это соответствует модели «квазиэвтектики», описанной выше, поскольку отражает различия расстояний между атомами As, находящимися в атомных полосах, и атомами серы, находящимися в полосах и полостях между ними.

6) Полупроводники типа $Sb_2B_3^{VI}$. Соединения сурьмы с халькогенами по кристаллической структуре могут быть разбиты 65 на две группы со структурой тетрадимита и Sb_2S_3 .

Теллурид сурьмы Sb_2Te_3 ($T_{пл} = 622^\circ C$) имеет решетку тетрадимита, элементарная ячейка которой представляет собой наложение трех пяти-слойных пакетов, состоящих из слоев атомов, причем последние содержат только атомы одного сорта. Атомные слои в пакетах располагаются в последовательности $\dots Te^1-Sb-Te^2-Sb-Te^1\dots$, причем реализуется примерно октаэдрическая координация ближайших соседей с $r_{Sb-Te^1} = 3,06 \text{ \AA}$, $r_{Sb-Te^2} = 3,16 \text{ \AA}$ и $r_{Te^1\dots Te^1} = 3,62 \text{ \AA}$. При плавлении теллурида сурьмы частично разрушаются слабые $Te^1\dots Te^1$ -связи между соседними пакетами, нагрев расплава приводит к их полному разрушению 70 — рассчитанные средние значения межатомного расстояния $r_{1p} = 3,11 \text{ \AA}$ и координационного числа $Z_{1p} = 4,8$ практически равны соответствующим значениям для расплава при температуре $680^\circ C$.

Селенид сурьмы Sb_2Se_3 имеет кристаллическую решетку типа Sb_2S_3 , которая построена из гофрированных атомных цепей, соединенных в ленты 65 . Между последними действуют силы Ван-дер-Ваальса, внутри атомных цепей — ковалентные силы, которые подразделяют на «сильные» и «слабые», соответственно различию кратчайших межатомных расстояний. При плавлении кристалла разрушаются связи между лентами и, по-видимому, частично «слабые» связи между атомами в цепях. Это приводит к существенным изменениям упаковки атомов 70 .

7) Полупроводники типа AVB_3^{VII} . Триодиды As, Sb и Bi изоморфны, кристаллизуясь в форме, аналогичной структуре йодида свинца, где каждая третья позиция атомов металла вакантна. Атомы I образуют двойные слои, между которыми находятся атомы AV. Структурными элементами кристаллов являются пирамиды $AVI_{6/2}$, соединенные между собой общими вершинами, так что $Z_{1I}(AV) = 6$ и $Z_{1AV}(I) = 2$. Для объяснения того, что координационные числа атомов в кристалле больше их валентности, Кребс 65 представил межатомные связи $AV-BVI$ в виде суперпозиции ряда валентных структур, отвечающих ковалентным и донорно-акцепторным связям.

При плавлении трийодидов мышьяка и сурьмы двойные слои, образованные атомами йода, разрушаются 71 , структурными элементами расплава становятся «молекулы» AsI_3 , SbI_3 с $Z_{1I}(As, Sb) = 3$ и $Z_{1As, Sb}(I) = 1$, имеющие, по-видимому, форму тригональных пирамид, основание которых составлено из трех атомов I, ковалентно связанных с атомами

As(Sb), находящимися в четвертой вершине. Для объяснения характера межатомных связей в расплаве не требуется предполагать сложные валентные структуры, как для кристалла; достаточно принять, что от атомов AV и $BVII$ в связи участвуют только p -электроны с неспаренными спинами.

б) Стеклообразные полупроводники

1) Халькогены. Охлаждением расплава S и Se легко получают в виде стекол. Томпсон и Гингрич⁴⁵ привели КРРА в стеклообразной (так называемой пластической) сере; как и для расплава, по ней найдены $r_1 = 2,07 \text{ \AA}$ и $Z_1 \simeq 2$. При загрязнении атмосферным азотом стеклообразная сера кристаллизуется⁷², причем наличие острых дифракционных пиков на кривой интенсивности мы наблюдали спустя 2—3 часа после начала старения при комнатной температуре.

Структура ближнего порядка стеклообразного селена изучалась неоднократно^{52, 73–76}; Гендус⁷⁷, по-видимому, первый рассчитал КРРА и сравнил данные со структурой гексагонального кристалла. В работе⁷³ стеклообразные образцы получались закалкой расплава в воду от температуры 525°C . Для сопоставления структуры ближнего порядка Se в стеклообразном и кристаллическом состояниях КРРА в стекле сравнивалась с радиальными кривыми, рассчитанными для поликристаллических образцов. Принималось, что упаковка структурных единиц в каждом кристаллике идентична, а их размер и дисперсии координационных сфер являются подгоночными параметрами. Сравнение экспериментальной КРРА с рассчитанной для гексагональной модификации кристалла показало, что их различие начинается уже с левой ветви второго максимума. Это можно рассматривать как свидетельство менее плотной упаковки атомных цепей в стеклообразном образце. Поэтому рассчитывалась также КРРА в гексагональном Se с увеличенным расстоянием между соседними цепями при сохранении расположения атомов в самих цепях. В этом случае оказалось возможным получить совпадение обеих радиальных кривых в интервале расстояний, включающем первый и второй максимумы, но на больших расстояниях их расхождение велико. Подобные расчеты были проведены для поликристаллов α - и β -моноклинных модификаций. В этом случае удается достичь лучшего согласия рассчитанных и экспериментальной КРРА, однако различия на больших расстояниях остаются существенными. Это показало, что ни одна из «кристаллических» моделей не соответствует структуре ближнего порядка стеклообразного селена.

В работе⁵² изучалось структурное соответствие расплав — стекло. КРРА в расплавленном Se сравнивалась с радиальной кривой в стеклообразном образце. Отмечено частичное сходство структуры ближнего порядка стекла и расплава, ограниченное близостью значений r_1 и Z_1 .

2) Сплавы систем мышьяк — сера и мышьяк — селен. Границы области стеклообразования в системе As—S установлены в⁷⁸; найдено, что стабильные стекла получают при концентрации 15—46 ат. % As, а стекла, богатые серой, с течением времени кристаллизуются. Вайполин и Порай-Кошиц^{79, 80} первыми исследовали структуру ближнего порядка стеклообразных халькогенидов мышьяка, позднее стекло состава As_2S_3 исследовано в^{81, 82}. По данным этих работ в стеклообразном As_2S_3 $r_1 = 2,25 \div 2,30 \text{ \AA}$, $Z_{1S}(\text{As}) \simeq 3$, $Z_{1As}(\text{S}) \simeq 2$, как в кристалле, но КРРА, приводимые в них, сильно различаются, начиная с области второго максимума. Это указывает на неидентичность образцов, исследованных разными авторами.

Низкие значения координационных чисел в стеклообразном As_2S_3 Вайполин и Порай-Кошиц рассматривают как свидетельство слоистого расположения атомов. Анализ КРРА показал, что стекло может состоять из цепей, слоев и атомных полос любой ширины. В работах ^{83, 84} исследовалась структура ближнего порядка стекол As—S различного состава. Авторы допускают, что в стекле As_2S_3 атомные слои состоят не только из 12-членных колец, как в кристалле, но и из 8-, 10- и 14-членных колец, которые могут образоваться при изменении способа соединения атомных цепей. Найдено, что повышение содержания серы приводит к образованию цепей —S—S— наряду с группировками, содержащими атомы разного сорта; при концентрации серы свыше ~ 80 ат. % возможно образование новых структурных единиц «молекул» $\text{S}_\lambda \equiv \text{S}_8$.

В работе ⁸⁵ изучено влияние γ -облучения на структуру ближнего порядка стеклообразного As_2S_3 . На рис. 12 приведены КРРА в исходных и облученных образцах, указана доза облучения. Значения координационных чисел $Z_{1\text{S}}(\text{As}) = 4,2$, $Z_{1\text{As}}(\text{S}) = 2,8$, найденных для стекла, при этом уменьшились до их значений в кристалле, увеличилась асимметрия второго максимума КРРА и появился новый максимум при $r = 4,6 \text{ \AA}$, примерно соответствующий межслоевому расстоянию в кристалле. ИК-спектроскопические исследования ⁸⁶ показали, что в стекле As_2S_3 существует различие кратчайших расстояний между ближайшими соседями, как в кристалле, но способы упаковки структурных элементов в этих состояниях различаются.

Рентгенографические исследования стекол системы As—Se проведены в работах ^{79, 80, 87, 88}. Вайполин и Порай-Кошиц ^{79, 80} рассчитали КРРА в стеклообразном As_2Se_3 и получили $r_1 = 2,44 \text{ \AA}$, $Z_{1\text{Se}}(\text{As}) = 3,5$, $Z_{1\text{As}}(\text{Se}) = 2,4$. Авторы описали его структуру ближнего порядка состоящей из атомных слоев, как и структура кристалла, но более гофрированных. Их взаимные расположения предполагаются такими, что имеются узлы, в которых атомы As координированы октаэдрически. Вследствие этого значения координационных чисел для стекла превышают соответствующие значения $Z_{1\text{h Se}}(\text{As}) = 3$, $Z_{1\text{h As}}(\text{Se}) = 2$ для кристалла.

В работе ⁸⁷ исследованы стекла As—Se , содержащие 3—50 ат. % As . Площадь под первым максимумом КРРА в образцах близка к рассчитанной для модели, предполагающей координацию 3 для атомов мышьяка и 2 — для атомов селена. Положение первого максимума КРРА изменяется линейно в зависимости от состава для 6—36 ат. % As . Это соответствует закону Вегарда для растворов, но справедливо также для модели микронеоднородного строения («квазиэвтектики»), элементами которого являются области Se и As_2Se_3 . Имеющиеся данные не позволили отдать предпочтение ни одной из этих моделей. Определенные закономерности в изменении положения второго максимума КРРА не выявлены.

Интересны сопоставления КРРА в стеклах и кристаллах составов AsSe и As_2Se_3 . Найдено, что положения первого и второго максимумов этих кривых совпадают, но площадь под вторым максимумом КРРА

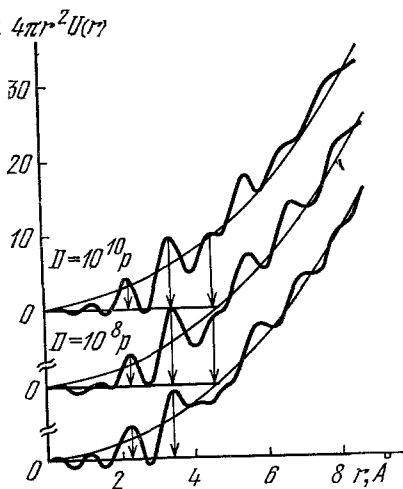


Рис. 12. Кривые радиального распределения атомов в исходных и облученных γ -квантами (указаны дозы) образцах стеклообразного As_2S_3 .

в обоих стеклах меньше, чем в соответствующих кристаллах, т. е. структурное различие кристалл — стекло проявляется уже во второй-третьей координационной сферах.

Структурное соответствие стекло — расплав для As_2Se_3 и AsSe изучалось нами⁸⁹. Найдено, что для As_2Se_3 сходство структуры ближнего порядка распространяется на интервал расстояний, включающий первый и второй максимумы КРРА, а соединение AsSe неустойчиво и структурное сходство для него в стеклообразном и расплавленном состояниях выражено не менее отчетливо.

3) Халькогениды германия. В системах Ge—S и Ge—Se существуют соединения $\text{GeS}(\text{Se})$ и $\text{GeS}_2(\text{Se}_2)$, монокхалькогениды имеют орторомбическую структуру, а дихалькогениды — решетку типа CdI_2 ⁹⁰.

В работе⁹¹ сообщается о двух областях стеклообразования в системе Ge—S соответственно интервалам 0—33 ат. % Ge и 40—43 ат. % Ge . Руланд и др.⁹² исследовали структуру ближнего порядка стекол $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$ и $\text{Ge}_{42}\text{S}_{58}$. Положения максимумов КРРА в стекле $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$ близки к средним расстояниям в кристалле GeS_2 ; на этом основании авторы заключили о сходстве характера межатомных связей. Для модели неупорядоченной сетки с $Z_{1\text{S}}(\text{Ge}) = 4$ и $Z_{1\text{Ge}}(\text{S}) = 2$ рассчитанное значение площади под первым максимумом КРРА близко к экспериментальному.

Положение первого максимума $r_1 = 2,3 \text{ \AA}$ КРРА в стекле $\text{Ge}_{42}\text{S}_{58}$ существенно меньше среднего расстояния к ближайшим соседям в кристалле GeS $r_{1\text{h}} = 2,76 \text{ \AA}$. Это рассматривается как свидетельство усиления ковалентной составляющей межатомной связи при переходе кристалл — стекло. Для стекла этого состава найти однозначную модель структуры ближнего порядка не удалось.

Нами на примере стекла состава Ge_2S_3 изучалось структурное соответствие стекло — расплав. Найдено, что повышение температуры стеклообразного образца до 400°C приводит к сильному размытию максимумов КРРА, но площади под ними остаются неизменными.

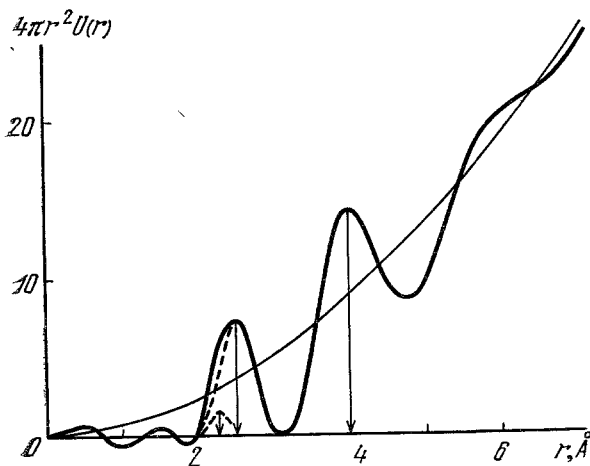


Рис. 13. Кривая радиального распределения атомов в стекле GeAsS .

В работах^{93, 94} изучена структура ближнего порядка стекол системы Ge—Se . Для образцов, близких по составу к GeSe_2 , найдено $Z_{1\text{Se}}(\text{Ge}) = 4$ и $Z_{1\text{Ge}}(\text{Se}) = 2$, т. е. сходство ближнего порядка в стекле и кристалле. Отметим, что это сходство ограничено первой координационной сферой, а на больших расстояниях КРРА в стекле и кристалле различаются.

Стекло состава $\text{Ge}_9\text{Se}_{91}$ имеет микрогетерогенную структуру, элементами которой являются группировки атомов GeSe_2 и Se .

4) С п л а в ы с и с т е м $\text{A}^{\text{IV}}\text{—B}^{\text{V}}\text{—C}^{\text{VI}}$. Рентгенографическое исследование стекол $\text{Ge}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40}$, $\text{Ge}_{35}\text{As}_{40}\text{Se}_{25}$ и $\text{Ge}_{45}\text{As}_{30}\text{Se}_{25}$ проведено в рабо-

те⁹³. Установлено, что положение первого максимума КРРА мало изменяется при изменении состава и соответствует сумме ковалентных радиусов атомов компонентов. Рассчитанные значения площади под первым максимумом КРРА близки к экспериментальным, если координационные числа атомов Ge, As и Se принять равными 4, 3 и 2 соответственно. Эти данные позволили заключить о преимущественно ковалентном характере межатомных связей, но малое различие амплитуд рассеяния компонентов не дало возможности испытать различные модели структуры ближнего порядка.

На рис. 13, взятом из работы⁹⁵, приведена КРРА в стекле GeAsS, ее характерной особенностью является наличие выпуклости на левой ветви первого максимума. Интерпретация КРРА показала, что хорошей моделью структуры ближнего порядка стекла является модель микрогетерогенного строения, элементами которого являются группировки атомов со структурой некристаллических соединений германия с серой и мышьяком; при этом предположения о наличии группировок атомов со структурой As₂S₃ не требуется. Стекло GeAsSe, по-видимому, также имеет микрогетерогенное строение⁹⁵.

Нагрев стекол GeAsS и GeAsSe до 670 и 630 °C соответственно приводит к существенному изменению их ближнего порядка.

5) Халькогалогениды мышьяка. На рис. 14 приведены взятые из⁹⁶ КРРА в кристаллическом, стеклообразном и расплавленном AsSI. Радиальная кривая для стекла обладает существенными чертами сходства с КРРА в кристалле, но сильно отличается от КРРА в расплаве. Структура кристалла построена из атомных цепей⁹⁷, в которых каждый атом As ковалентно связан с двумя атомами серы и одним атомом йода, а каждый атом S — с двумя атомами мышьяка. При переходе кристалл — стекло, по-видимому, структурные элементы кристалла существенно не изменяются, но нарушается регулярность их упаковки. Это приводит к тому, что максимумы КРРА в стекле становятся более размытыми. В противоположность этому, при переходах кристалл — расплав и стекло — расплав изменяются сами структурные элементы, поскольку значение r_1 при этом уменьшается.

Изменение ближнего порядка при переходе стекло — расплав для AsSeI аналогично⁹⁶.

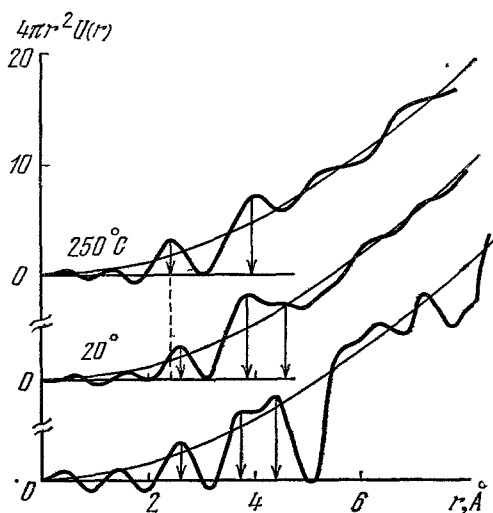


Рис. 14. Кривые радиального распределения атомов в кристаллическом (нижняя кривая), стеклообразном (20 °C) и расплавленном (250 °C) AsSI.

в) Аморфные пленки полупроводников

1) Элементарные полупроводники. Основными структурными элементами известных пяти кристаллических модификаций бора являются икосаэдры⁹⁸, соединенные между собой как непосредственно, так и с помощью промежуточных атомов. Межатомные связи

являются многоцентровыми с дефицитом электронов. Структура ближнего порядка аморфных пленок, полученных электронно-лучевым испарением кристалла, изучалась в работе ⁹⁹; из КРРА получены $r_1 = 1,75 \text{ \AA}$, $Z_1 = 5,6$, $r_2 = 3,0 \text{ \AA}$, $Z_2 = 17$. Сопоставление КРРА в пленке и различных модификациях кристалла показало, что ее структура менее сходна с α -модификацией, устойчивой до 1200°C , чем с β - и τ -модификациями, существующими при высоких температурах.

Структурное многообразие конденсированных систем углерода обусловлено возможностью sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизацией валентных электронов. При sp^3 -гибридизации образуются тетраэдрически направленные σ -связи, приводящие к структуре алмаза. Ее структурными элементами являются тетраэдры с $r_{1a} = 1,54 \text{ \AA}$, $r_{2a} = 2,55 \text{ \AA}$ и $Z_{1a} = 4$. При sp^2 -гибридизации валентных электронов возникают слоистые структуры с гексагональным расположением атомов в слоях. Если период по оси c равен 2, то образуется решетка графита с $r_{1r} = 1,41 \text{ \AA}$, $r_{2r} = 2,45 \text{ \AA}$ и $Z_{1r} = 3$. sp -гибридизация приводит к цепным полимерам углерода — α - и β -карбину.

Структура ближнего порядка аморфных пленок углерода изучалась в работах ¹⁰⁰⁻¹⁰⁵. Известные результаты исследований можно разделить на две группы. К первой группе мы относим данные ^{100, 101}, в которых положения первого и второго максимумов КРРА в пленке $r_1 = 1,50 \text{ \AA}$, $r_2 = 2,54 \text{ \AA}$ найдены находящимися между r_{1a} , r_{1r} и r_{2a} , r_{2r} соответственно. Это интерпретировано как свидетельство сосуществования «графитоподобных» и «алмазоподобных» группировок атомов в пленке. Если предположить, что они непрерывно переходят одна в другую, то имеем классическую модель неупорядоченной сетки.

Вторую группу составляют результаты работ Палатника ¹⁰³⁻¹⁰⁵. Согласно этим данным аморфные пленки углерода представляются гранулированными объектами с $R_0 \approx 12 \text{ \AA}$, структура ближнего порядка которых сходна со структурой графита. Аналогичный вывод о структуре аморфных пленок углерода сделан в работе ¹⁰⁶.

Исследования ближнего порядка аморфных пленок халькогенов подробно рассмотрены Татариновой ¹⁰⁷.

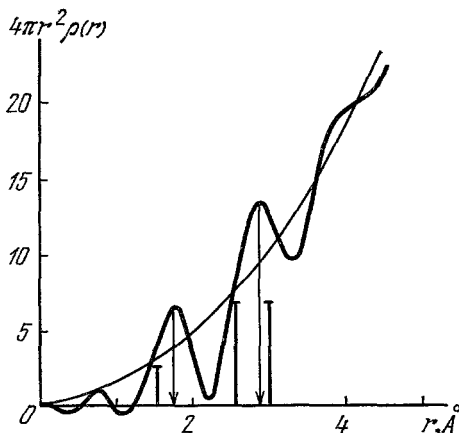


Рис. 15. Кривая радиального распределения атомов в аморфной пленке BN.

На рис. 15 приведена взятая из ¹⁰⁸ КРРА в аморфных пленках BN, по ней определены $r_1 = 1,73 \text{ \AA}$, $r_2 = 2,84 \text{ \AA}$, $Z_1 \approx 4$, $Z_2 \approx 11$. Эти данные свидетельствуют о тетраэдрической координации ближайших соседей, как в β -форме кристалла, но кратчайшее межатомное расстояние в аморфной пленке увеличено на $\sim 11\%$. Для аморфных пленок других соедине-

2. Полупроводники типа $A^{III}B^V$. При обычных условиях нитрид бора имеет гексагональную структуру (α -форма), в которой атомы располагаются слоями подобно их расположению в решетке графита. При давлениях выше 62 кбар и температурах выше 1300°C α -форма переходит (в присутствии катализаторов) в кубическую алмазоподобную модификацию (β -форма) с $a = 3,615 \text{ \AA}$.

ний $A^{III}B^{IV}$ ($GaAs^{109}$, GaP^{109} , $InSb^{110}$, $InAs^{111}$) также характерна тетраэдрическая координация ближайших соседей.

3) Полупроводники типа $A^{III}B^{IV}$. Структура ближнего порядка аморфных пленок $GaSe^{112}$, $GaTe^{112}$ и $InSe^{113}$ сходна со структурой кристаллов. В пленках $InTe^{114}$ реализуется тетраэдрическая координация ближайших соседей, как в структурных элементах кристаллической решетки, между атомами которых действуют наиболее сильные межатомные связи.

4) Полупроводники типа $A^{IV}B^{VI}$. В работах $^{115-117}$ исследована структура ближнего порядка аморфных пленок $GeSe$ и $GeTe$. Для селенида германия найдено $r_1 = 2,6 \text{ \AA}$ и $Z_1 = 5,8$. По мнению авторов 116 это свидетельствует об искаженном октаэдрическом расположении ближайших соседей в пленке, как в кристалле. Известные данные о структуре ближнего порядка аморфных пленок $GeTe$ противоречивы. В работе 116 получены $r_1 = 2,75 \text{ \AA}$, $r_2 = 4,05 \text{ \AA}$, $Z_1 = 6$, по данным 117 $r_1 = 2,65 \text{ \AA}$, $Z_1 = 4$. Авторы работы 118 показали, что структура ближнего порядка аморфных пленок $GeTe$ существенно определяется условиями получения, сравнив КРРА в пленках, полученных термическим и лазерным распылением. Значения r_1 и Z_1 для аморфных пленок $GeTe$ (лазерное распыление образцов) и $GeSe$ (термическое распыление) в 118 найдены близкими к соответствующим значениям для расплавов.

5) Полупроводники типа A_3B_2 . Кристаллы триселенида и трисульфида сурьмы изоструктурны. На рис. 16 приведены КРРА в аморфных пленках Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 ; видно, что флуктуации радиальной плотности атомов в них однотипны 119 . Это указывает на сходство структуры ближнего порядка. Значения радиусов координационных сфер и координационных чисел для Sb_2Se_3 в аморфном состоянии найдены близкими к соответствующим значениям для расплава.

В работах $^{120-123}$ исследована структура ближнего порядка аморфных пленок халькогенидов мышьяка. Пленки As_2S_3 получались лазерным распылением образцов, для них из КРРА найдены $r_1 = 2,25 \text{ \AA}$, $Z_{1S}(As) = 3,1$, $Z_{1As}(S) = 2,1$, которые практически равны соответствующим значениям для кристалла. Близкие к найденным координационные числа характерны также для пленок, полученных термическим распылением образцов, но кратчайшее межатомное расстояние может быть увеличено до $r_1 = 2,36 \text{ \AA}$ 124 .

Структура ближнего порядка аморфных пленок As_2Se_3 также сильно зависит от условий получения 121 . Так, при термическом распылении образцов конденсируется пленка, КРРА в которой дает $r_1 = 2,25 \text{ \AA}$, $Z_1 = 2,2$, а при лазерном распылении получено $r_1 = 2,0 \text{ \AA}$ и $Z_1 = 1,8$. В обоих

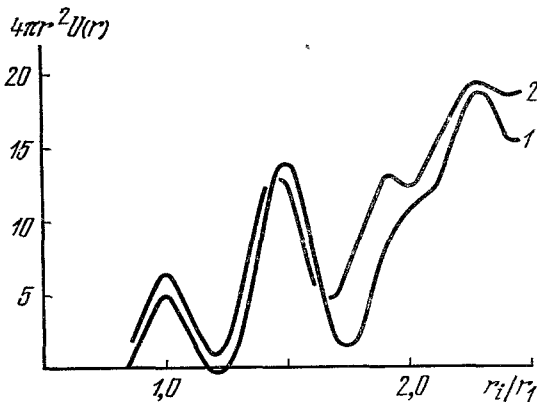


Рис. 16. Сопоставление кривых радиального распределения атомов в аморфных пленках Sb_2S_3 (1) и Sb_2Se_3 (2).

случаях структура пленок построена из атомных цепей, как и структура кристалла, кратчайшее межатомное расстояние в которых уменьшено.

Структура ближнего порядка аморфных пленок As_2Te_3 построена из тригональных пирамид¹²³ структурных элементов кристаллической решетки, между атомами которых реализуются наиболее сильные межатомные связи.

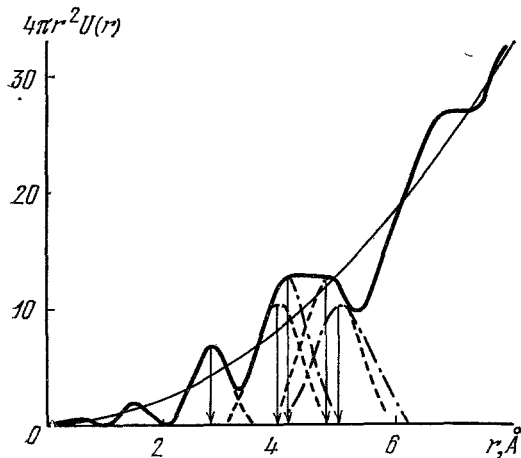


Рис. 17. Кривая радиального распределения атомов в аморфной пленке CdGeAs_2 .

к ближайшим соседям в кристалле. Различные способы разрешения второго максимума КРРА дали одинаковый результат — расстояния ко вторым и третьим соседям в пленке и кристалле близки. Автор¹²⁵

6) Полупроводники типа AlBiVCSu_2 . Соединения AlBiVCSu_2 при обычных условиях имеют кристаллическую решетку халькопирита, которая отличается от структуры сфалерита упорядоченным расположением атомов в катионной подрешетке. Структура ближнего порядка аморфных пленок этих соединений исследована в¹²⁵. На рис. 17 приведена КРРА в аморфной пленке CdGeAs_2 , из которой получено $r_1 = 2,80 \text{ \AA}$, что на $\Delta r = 0,27 \text{ \AA}$ превышает среднее расстояние

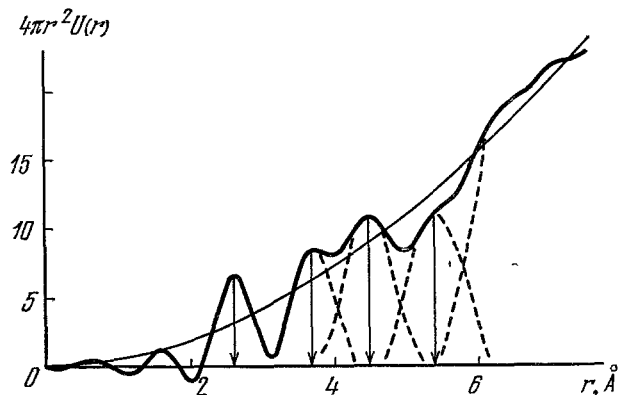


Рис. 18. Кривая радиального распределения атомов в аморфной пленке CdSnAs_2 .

заклучил, что структурными единицами CdGeAs_2 в аморфном и кристаллическом состояниях являются тетраэдры, а большее значение r_1 в пленке объяснил (статистическим) смещением атомов из позиций в центрах тетраэдров к одной из вершин.

На рис. 18 приведена КРРА в аморфной пленке CdSnAs_2 . Ее структурными элементами также являются тетраэдры, среднее расстояние к ближайшим соседям в которых практически равно соответствующему значению для кристалла. Однако положения последующих максимумов КРРА в пленке существенно отличаются от средних расстояний к более далеким соседям в кристалле. Это объясняется отличием упаковки тетраэдров в аморфном и кристаллическом состояниях.

4. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ОБЩИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

а) Роль исходной структуры кристалла в формировании структуры ближнего порядка расплавов

В табл. I суммированы результаты рентгенографических исследований структуры ближнего порядка расплавленных полупроводников. Указаны тип структуры кристаллов, кратчайшее межатомное расстояние r_1 в них и значения координационных чисел $Z_{1i}(j)$.

В столбце «Т, °С исследованного расплава» указаны температуры, при которых приведены исследования расплавов, далее приводятся положение r_{1p} первого максимума КРРА и значения $Z_{1pi}(j)$ для расплавов. Если структура расплавов исследовалась в некотором температурном интервале, то указаны минимальная и максимальная температуры и соответствующие им изменения r_{1p} и Z_{1p} . Сопоставление данных о структуре кристаллов и ближнем порядке расплавов позволяет решить вопрос о роли исходной структуры кристаллов в формировании структуры ближнего порядка расплавов. Этот вопрос имеет два аспекта, связанные со сходством или различием структурных элементов кристалла и расплава вблизи $T_{пл}$ и способов их упаковки. С учетом положительного или отрицательного ответов на них для конкретных веществ, которым в табл. I соответствуют значки «+» и «—», общая закономерность влияния структуры кристаллов на формирование структуры ближнего порядка расплавов может быть сформулирована в следующем виде:

полупроводники, имеющие в кристаллическом состоянии гомодесмические структуры, плавятся с изменением ближнего порядка, вещества с гетеродесмическими структурами переходят в расплавленное состояние с сохранением структурных элементов кристалла.

Действительно, полупроводники A^{IV} и $A^{III}B^V$, имеющие кристаллические решетки типа алмаза и ZnS , в расплавленном состоянии имеют более высокие значения r_1 и Z_1 ; структура ближнего порядка этих расплавов сильно отличается от структуры кристалла. Несколько более низкие значения координационных чисел в жидких Ge и $InSb$ вблизи $T_{пл}$, чем при более высоких температурах, по-видимому, свидетельствуют о более «рыхлой» упаковке атомов, уплотняющейся при нагреве расплавов. Однако это единственное, что остается в них «от кристалла».

Элементы и соединения, в кристаллической решетке которых реализуются сильные (ковалентные или ионно-ковалентные) и слабые (ван-дер-ваальсовы) связи оказываются как бы подготовленными к образованию расплавов, состоящих из тех же структурных элементов, что и кристаллы. При этом упаковка соседей, свойственная кристаллу, сохраняется только для таких веществ (Sb_2Te_3 , Te_2Se), при плавлении которых в расплав переходят целые пакеты, состоящие из большого числа слоев. Интересно, что в расплаве наряду со структурными элементами кристаллических фаз, термодинамически устойчивых вблизи $T_{пл}$, могут образовываться структурные элементы метастабильных (Se) или низкотемпературных модификаций кристаллов ($GeTe$). Их сосуществование, по-видимому, обусловлено динамическими свойствами жидкости и в первую очередь флуктуационной неустойчивостью ее структуры, обуславливающей «виртуальный» характер молекулярных комплексов¹²⁶.

Соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$ являются изоэлектронными аналогами соединений $A^{III}B^V$, которые плавятся с существенным изменением ближнего порядка. Они также имеют кристаллическую решетку ZnS , но дефектную,

Таблица 1

Подгруппо- родники	Тип кристал- лической струк- туры	Вещество	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Кристаллы			Расплав			Литература	$\Delta r = r_{1p} - r_1 \text{ \AA}$	$\Delta Z' = Z_{1pi}(j) - Z_{1i}(j)$	$\Delta Z'' = Z_{1pj}(i) - Z_{1j}(i)$	Сохранение структур- ных элементов кри- сталла в расплаве	Сходство упаковки атомов в кристалле и расплаве
				$r_1, \text{ \AA}$	$Z_{1i}(j)$	$Z_{1j}(i)$	$r_{1p}, \text{ \AA}$	$Z_{1pi}(j)$	$Z_{1pj}(i)$						
A ^{IV} A ^{VI}	Алмаз Ромби- ческая Терца- гональ- ная	Ge	937	2,44	4		2,75	5,7		34	0,31	1,7		—	—
		Si	1414 112,8	2,35 2,059	4 2		2,7—2,8 2,7	8—5,9 6,9		29 34	0,26—0,36 0,35	4—1,9 2,9		—	—
		Se	220	2,37	2		2,4—2,08	2,4—2,6		46	0,14—0,02	0,4—0,6		—	—
		Te	452	2,83	2		2,35—2,41	2,7—2,5		52	—0,02— (+0,04)	0,7—0,5		—	—
A ^{III} —B ^V	ZnS	GaSb	712	2,65	4	4	2,95	2,4		54	0,12	0,4		—	—
		InSb	536	2,81	4	4	2,97—3,07 3,0—3,1	3—6		55	0,14—0,24	1—4		—	—
		InAs	942	2,62	4	4	3,15	5,8—6,6		57	0,35—0,45	1,8—2,6		—	—
		InTe	696	2,84	4	4	3,4 3,18 3,2	5,8 7,7—7,3 7,6		59 58 60	0,34 0,59 0,56	1,8 3,7—3,3 3,6		—	—
A ^{III} —B ^{VI} A ^{II} —B ^{VI}	Тетра- гональ- ная	Tl ₂ Se	390					6,3		64	0,36	2,3		—	—
		In ₂ Te ₃	667	2,67	2,66	4	2,90	2,5	3,75	64	0,23	—0,16	—0,2	+	+
		ZnS _{деф}	670	2,96	6	6	2,50	4	4	66	—0,46	—2,0	—2,0	+	—
		Pомбо- эдриче- ская	724	3,01	6	6	2,70	(2)	4	66	—0,31	(—4,0)	—2,0	+	—
A ^{III} —B ^{III} A ^{II} —B ^{III}	Моно- клинная Ромби- ческая Ромбоэ- дрическая	As ₂ S ₃	310	2,25	2	3	2,30	2,5	3,8	69	0,05	0,5	0,8	+	—
		As ₂ Se ₃	360	2,36	2	3	2,45	2,35	3,5	70	0,09	0,35	0,5	+	—
		Sb ₂ Se ₃	605	2,66	3	5	2,75	3,2	4,8	70	0,09	0,2	—0,2	+	—
		Sb ₂ Te ₃	622	3,21	6	6	3,16—3,10	5,4—4,7		70	—(0,05—0,1)	—(0,6—1,3)		+	+
A ^V —B ^{III} A ^V —B ^{III}	Ручейная	AsI ₃	140	2,58	2	6	2,65	1,07	3,2	71	0,07	—0,93	—2,8	+	—
		SbI ₃	171	2,75	2	6	2,75	1,2	3,4	71	0	—0,80	—2,6	+	—

в которой $\frac{1}{3}$ всех узлов катионной подрешетки вакантна. Между атомами A^{III} и B^{VI} действуют ковалентные sp^3 -связи, а от каждого атома B^{VI} , окружающего вакансию, в сторону последней направлена неподеленная пара электронов. Орбитали с неподеленной парой не являются связывающими, поэтому свойства атомов B^{VI} , находящихся на границе с вакансиями и в окружении атомов A^{III} , сильно различаются⁶³. Следовательно, с формальной точки зрения кристаллы соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ можно рассматривать как имеющие гетеродесмическую структуру с различающимися A^{III} — B^{VI} -связями и «связями» B^{VI} -вакансии. При переходе кристалл — расплав происходит разрыв последних, вследствие чего структура ближнего порядка расплава, в отличие от расплавов $A^{III}B^{VI}$, сохраняет черты сходства со структурой кристалла (In_2Te_3).

Моноктеллурид индия имеет гетеродесмическую структуру, но в расплаве при температуре на $\sim 50^\circ C$ выше $T_{пл}$ единственным сходством со структурой кристалла является близость r_{1p} и r_1 . По-видимому, при меньших перегревах расплава это сходство окажется выраженным более отчетливо.

б) Классификация расплавов

Ранее отмечено, что исследование закономерностей изменения физических свойств при плавлении позволили А. Р. Регелю классифицировать все полупроводники на плавящиеся по типу полупроводник — полупроводник и полупроводник — металл⁷. Последующие исследования только уточняли эту классификацию. В частности, Мотт¹²⁷, опираясь на критерий Андерсона¹²⁸, показал, что образование или захлопывание псевдощели в энергетическом спектре некристаллических веществ происходит при $\sigma = 350 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (для $Z_1 = 6$) и дополнил классификацию А. Р. Регеля подразделением расплавов на металлы, полуметаллы, полупроводники с узкой шириной запрещенной зоны и туннельные полупроводники.

Нами предпринята попытка классифицировать жидкие полупроводники по структурному признаку. В основу этой классификации положено разделение расплавов на группы со сходной координацией ближайших соседей вблизи $T_{пл}$. В табл. II наряду с последней указаны координация соседей в кристаллах, количественные изменения кратчайших (для гетеродесмических структур — средних) межатомных расстояний Δr_1 (%) и координационных чисел ΔZ_1 (%) при плавлении и литературные данные о проводимости в жидкой фазе вблизи $T_{пл}$ преимущественно из¹²⁷. Как следует из табл. II, все расплавы могут быть разбиты на пять групп. Наиболее многочисленную первую группу составляют полупроводники A^{IV} , $A^{III}B^{IV}$, $A^{III}B^{VI}$ и Sb_2Te_3 , которым в жидком состоянии отвечает октаэдрическая координация ближайших соседей. Вещества с гомодесмическими структурами в кристаллическом состоянии существенно изменяют структуру ближнего порядка при плавлении, для них значения Δr_1 и ΔZ_1 велики; изменение этих величин для полуметалла (по Мотту¹²⁷) Sb_2Te_3 меньше. Отметим, что проводимость σ для всех расплавов первой группы имеет значения, характерные для металлов. Халькогены образуют вторую группу; при их плавлении преимущественно сохраняются структурные элементы кристаллов, причем способность к сохранению последних падает с увеличением атомного номера. При этом Δr_1 обнаруживает тенденцию возрастать, а ΔZ_1 для всех расплавов примерно одинаковы.

К третьей группе относятся халькогениды мышьяка и таллия, сохраняющие структурные единицы кристаллов в расплавленном состоянии. По-видимому, вследствие этого следует ожидать малые изменения энергетического спектра при плавлении.

Четвертую и пятую группы составляют расплавы с преимущественно тетраэдрической и пирамидальной координации ближайших соседей соответственно. При плавлении кристаллов структурные элементы в известной мере сохраняются, но существенно изменяется их способ упаковки.

Таблица II

Классификация полупроводниковых расплавов

Координация ближайших соседей в расплаве	Координация ближайших соседей в кристалле	Вещество	$\Delta r = \frac{r_1 p - r_1}{r_1}, \%$	$\Delta Z = (Z_1 p - Z_1)/Z_1$		$\sigma_{\text{ом-1см-1}}$ расплава
				i (j)	j (i)	
Октаэдрическая	Тетраэдрическая	Ge	10—14	42—100		14000
	»	Si	14	72		12000
	»	GaSb	13,2	45	45	10600
	»	InSb	12—21	45—92		10000
	«	InAs	21,4	90	90	6800
	»	InTe	13	33		1500
	Тетраэдрическая + октаэдрическая					
Цепи и кольца	Искаженная NaCl	Sb ₂ Te ₃	1,6	10		1800
	Кольца	S	0,5—0,9	11—20		10 ⁻¹²
	Цепи	Se	—0,8—2,5	25—35		10 ⁻⁹
	»	Te	2,4—4,2	15—20		1755
Слоистая	Слоистая	As ₂ S ₃	2,2	25	27	10 ⁻¹⁰
	»	As ₂ Se ₃	3,8	17	16	10 ⁻⁵
	Слоистая + молекулярная	Tl ₂ Se				3
Тетраэдрическая	Искаженная NaCl	GeSe	—15,5	—33	—33	50
	Тетраэдрическая	In ₂ Te ₃	8,6	—6,1	—6,2	79
Пирамидальная	Ленты	Sb ₂ Se ₃	3,4	6,7	—4	2
	Слоистая	AsI ₃	2,7	—46	—47	
	»	SbI ₃	0	—40	—43	

Исключение составляет In₂Te₃, плавление которого приводит к «размытию» ближнего порядка кристалла. Значения Δr₁ и ΔZ₁ для этих веществ велики и нередко имеют отрицательный знак. Последнее, безусловно, свидетельствует о том, что при плавлении ковалентная составляющая межатомных связей возрастает.

Повышение температуры может приводить к существенным изменениям координации ближайших соседей в расплаве. Так, Z₁ для Te при нагреве расплава до 1700 °C возрастает до ~6. При этой температуре расплав следует отнести к первой группе. Поэтому напомним, что размещение веществ в табл. II соответствует их структурным особенностям вблизи T_{пл}.

Отметим интересную общую закономерность изменения ближнего порядка при плавлении полупроводников, следующую из табл. II: *изо-структурные кристаллы при плавлении переходят в расплавы со сходной структурой ближнего порядка, содержащие сходные структурные элементы*. В качестве примера можно указать на полупроводники Al^{IV}, As^{III}V^V, As^{IV}V^{VI}, As^VV^{VII}.

Однако обратное не имеет места: *расплавы со сходной структурой ближнего порядка не отвечают изоструктурным кристаллам*. В качестве примеров этого положения можно указать на вещества, составляющие первую группу [приведенной классификации].

в) Изменения ближнего порядка при переходе по типу полупроводник — металл

Из табл. II следует, что для расплавов первой группы характерны высокие значения проводимости, существенно превышающие $\sigma = 350 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ — границу, отделяющую полупроводники от металлов. Принимая во внимание разнообразие структурных типов кристаллов этих веществ и структурное сходство расплавов, можно заключить, что *переход полупроводник — металл в структурном отношении является переходом от структуры кристалла к такой структуре ближнего порядка расплава, для которой характерна преимущественно октаэдрическая координация ближайших соседей*. Переход может происходить при температуре плавления (Sb_2Te_3), небольшом (As^{IV} , $\text{As}^{\text{III}}\text{V}^{\text{V}}$) или значительном (Te) перегревах расплава. При этом изменения Δr_1 и ΔZ_1 составляют 10—21% и 33—100% соответственно.

г) Изменения ближнего порядка при переходе по типу полупроводник — полупроводник

Вещества, приведенные в табл. II, которым в расплавленном состоянии соответствуют $\sigma < 350 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, плавятся по типу полупроводник — полупроводник. Эти вещества по характеру изменения ближнего порядка могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся полупроводники As^{VI} , $\text{As}_2^{\text{III}}\text{V}_3^{\text{VI}}$, $\text{As}_2^{\text{III}}\text{V}_3^{\text{IV}}$ и $\text{As}_2^{\text{IV}}\text{V}_3^{\text{VI}}$, при плавлении которых координация ближайших соседей, свойственная кристаллам, практически сохраняется в расплавленном состоянии. Ко второй группе принадлежат соединения $\text{As}^{\text{IV}}\text{V}_3^{\text{VI}}$ и AsV_3^{IV} , переход в жидкое состояние которых приводит к существенному изменению координации атомов, свойственной кристаллам, при сохранении в известной мере структурных элементов последних.

При плавлении полупроводников первой группы проявляется тенденция к увеличению кратчайших межатомных расстояний, обусловленное этим разрыхление упаковки ближайших соседей может (частично) компенсироваться небольшим возрастанием координационных чисел ($\Delta Z_1 = 7\text{—}35\%$). Плавление полупроводников второй группы приводит к сильному уменьшению координационных чисел ($\Delta Z_1 = -(4\text{—}47)\%$); кратчайшие межатомные расстояния при этом также уменьшаются или остаются практически неизменными.

д) Изменения ближнего порядка при переходе расплав — стекло

В табл. III сопоставлены известные данные о структуре ближнего порядка халькогенидных полупроводников в расплаве вблизи $T_{\text{пл}}$ и стеклообразном состоянии. Наряду с положениями r_i максимумов КРРА приведены рассчитанные по ¹²⁹ значения радиусов упорядоченного расположения атомов R_0 , экспериментальные значения площади $A_{1\text{эксп}}$ под первым максимумом КРРА, значения координационных чисел $Z_{i(j)}$ и рассчитанные значения интегральной ширины первого максимума $L_{\text{эксп}} = A_{1\text{эксп}}/H_{1\text{эксп}}$ ($H_{1\text{эксп}}$ — высота первого максимума КРРА при $r = r_1$). Анализируя данные табл. III, можно прийти к следующим выводам.

1. По характеру изменения ближнего порядка при переходе расплав — стекло все вещества можно разделить на две группы. К первой группе относятся Se , As_2S_3 , As_2Se_3 , Ge_2S_3 и Ge_3S_{11} , которые в стеклообразном состоянии сохраняют структурное сходство (но не идентичность) с расплавами. Это сходство ограничено близостью значений A_1 и положе-

Таблица III

Вещество	Состояние	T, °C	Положения максимальной КРРА, Å					R ₀ , Å	A _{1 экп}	Z _{1i} (°)	Z _{1j} (°)	L _{экп}	Литература
			r ₁	r ₂	r ₃	r ₄	r ₅						
Se	Расплав	430	2,41	3,75	5,2			7,6	2,5	2,4		0,55	52
	Стекло	230	2,38	3,75	4,8	5,9		7,5	2,7	2,5		0,54	
As ₂ S ₃	Расплав	420	2,40	3,75	4,8	5,8		9	2,1	2,06		0,50	68 84
	Стекло	20	2,30	3,50	4,3	5,4	6,4	9	2,6	3,8	2,5	0,54	
As ₂ Se ₃	Расплав	450	2,30	3,50	4,2	4,9	5,8	10	2,9	4,2	2,8	0,58	89
	Стекло	20	2,45	3,65	4,3	5,2	6,1	8,4	2,8	3,5	2,3	0,48	
AsSe	Расплав	510	2,42	3,7	4,6	5,6	6,4	9,5	2,8	3,5	2,3	0,58	89
	Стекло	20	2,46	3,7	4,3	5,8	7,2	8	3,3	3,2	3,2	0,54	
Ge ₂ S ₃	Расплав	400	2,45	3,8		5,8	7,0	10	3,4	2,9	2,9	0,48	94
	Стекло	20	2,3	3,75		5,1	5,7	9	2,7			0,90	
Ge ₉ Se ₉₁	Расплав	450	2,26	3,65	4,35			9	2,8			0,43	96
	Стекло	20	2,35	3,8	5,2	6,0		8	3,0			0,53	
AsSI	Расплав	450	2,35	3,8	4,8	5,8		8	3,0			0,54	95
	Стекло	20	2,4	3,9	5,4	7,0	6,2	7,2	1,9			0,62	
GeAsS	Расплав	250	2,58	3,8	4,6	5,5		7,2	2,3			0,59	95
	Стекло	20	2,4	3,5	4,3			6	2,9			0,88	
GeAsSe	Расплав	670	2,43	3,8				8,5	3,7			0,52	95
	Стекло	20	2,5	3,7	4,3			9	3,0			0,60	
GeAsSe	Расплав	630	2,42	3,85				12	3,6			0,55	95
	Стекло	20											

ний двух-трех максимумов КРРА, а на больших расстояниях радиальные кривые достаточно различаются. Вторую группу составляют AsSI, GeAsS, GeAsSe, для которых структурное сходство в стеклообразном и расплавленном состояниях отсутствует либо выражено менее отчетливо (AsSe).

2. Для всех веществ при переходе расплав — стекло область упорядоченного расположения атомов проявляет тенденцию увеличиваться, причем максимальное увеличение R_0 достигает 40%. Интегральная ширина первого максимума КРРА, наоборот, уменьшается. Последнее может оказаться не справедливым для расплавов, при затвердевании которых формируются сильно различающиеся по длинам связи между ближайшими соседями, не характерные для жидкого состояния.

е) Изменения ближнего порядка при переходе кристалл — (пар) — аморфная пленка

Результаты исследований структуры ближнего порядка аморфных пленок полупроводников, изложенные в разделе в) гл. 3, существенно дополняют известные данные ^{107, 130}. В табл. IV проведено их сопоставление со структурными данными для кристаллов и расплавов. Формулировке общих выводов, следующих из такого сопоставления, предпослано следующее замечание.

Структура аморфных пленок В, С, соединений АШВ^{IV} и АШВ^{VI} построена из тех (или близких) структурных элементов, что и известные модификации кристаллов. Наоборот, аморфные GeSe, GeTe и Sb₂Se₃ проявляют большее структурное сходство с расплавом, чем с кристаллом. Структура ближнего порядка таких расплавов и пленок, как отмечено в разделах а), в) гл. 3, также построена из структурных элементов кристал-

лов, упаковка которых обеспечивает иную, чем в кристалле, координацию ближайших соседей. Соединения $A_2B_3V_6$ и APB_3VC_2 в аморфном состоянии

Таблица IV

Вещество	Состояние	Положение максимальной КРРА, Å				$Z_{1i}(j)$	$Z_{1j}(i)$	Z_2	Z_3	Литература
		r_1	r_2	r_3	r_4					
В	Кристалл.	1,6—1,8	2,9—3,1			6		15		99
	Аморф. пл.	1,75	3,0			5,6		17		
С	Кристалл.	1,41	2,45	2,83	3,34	3		6	3	99
	Аморф. пл.	1,44	2,48		3,3	3		9		
BN	β-кристалл.	1,57	2,56	3,0		4		12		108
	Аморф. пл.	1,73	2,84			3,6		11		
GaAs	Кристалл.	2,44	3,96			4		12	12	109
	Аморф. пл.	2,44	4,04			3,4		15		
InSb	Кристалл.	2,82	4,6	5,4	6,7	4		12	12	58
	Расплав.	3,4	4,9			7,7		13,5		
	Аморф. пл.	3,05	4,5	5,8	6,9	4		11	13	
GaSe	Кристалл.	2,48	2,33	3,7		3		1	6	112
	Аморф. пл.	2,42		3,7		3,5			6	
InSe	Кристалл.	2,50	3,16			3		1		5,6
	Аморф. пл.	2,75	3,8			2,9		5,3		
InTe	Кристалл.	2,78	3,53			4		8		62
	Расплав	3,2				6,2				
	Аморф. пл.	2,85	4,0			3,4				
GeSe	Кристалл.	2,96				6		10		66
	Расплав	2,50	3,75			4		12,3		
	Аморф. пл.	2,50	3,85	5,1	6,0	4,8				
GeTe	Кристалл.	3,01				6				66
	Расплав	2,7	4,0	4,3						
	Аморф. пл.	2,6	4,1	5,0		3,5				
Sb ₂ Se ₃	Кристалл.	2,5—3,2				5,7	3			70
	Расплав	2,75				4,8	3,2			
	Аморф. пл.	2,7				4,6	3,07			
As ₂ S ₃	Кристалл.	2,25	3,5			3	2			69
	Расплав	2,3	3,5			3,8	2,5			
	Аморф. пл.	2,3				3,1	2,07			
As ₂ Te ₃	Кристалл.	2,7—2,8				3				123
	Аморф. пл.	2,7	3,7			3,3	2,2			
CdGeAs ₂	Кристалл.	2,52	4,12	4,84		4				125
	Аморф. пл.	2,80	3,9—4,1	4,9		4				
CdSnAs ₂	Кристалл.	2,62				4				125
	Аморф. пл.	2,65				3,5				

также содержат структурные элементы кристаллов при близком или разном способе упаковки. Следовательно:

1) при переходе кристалл — (пар) — аморфная пленка наиболее общим случаем является сохранение структурных элементов кристаллов, которым отвечают наиболее короткие межатомные расстояния и низкие значения координационных чисел;

2) упаковка структурных элементов может обеспечить сходство ближнего порядка аморфной пленки и кристалла, отличие распределения более далеких соседей или новую координацию ближайших соседей, не свойственную кристаллу, но реализующуюся в расплавленном состоянии.

Последнее показывает, что ³ в основе известного разделения ¹³¹ аморфных пленок на «кристаллоподобные» и «жидкостноподобные» лежит не различие структурных элементов, как может показаться на первый взгляд, а существенное различие способов их упаковки.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Блум, А. Р. Регель, ЖТФ 21, 316 (1951).
2. А. И. Блум, Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, *ibid.*, с. 273.
3. Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, ЖТФ 22, 1281 (1952).
4. Б. Т. Коломиец, Т. Ф. Назарова, в кн. Физика твердого тела, т. 2, Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 22.
5. В. J. Kolomietz, Phys. Stat. Sol. 7, 359 (1964).
6. А. Ф. Иоффе, Изв. АН СССР, сер. физ. 15, 477 (1951).
7. А. Р. Регель, Докт. диссертация (Л., ФТИ АН СССР, 1956).
8. A. F. Joffe, A. R. Regel, Progr. Semicond. 4, 237 (1960); см. также Избранные труды А. Ф. Иоффе, т. 2, М., «Наука», 1975.
9. В. М. Глазов, Докт. диссертация (М., МИСиС, 1966).
10. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева, Жидкие полупроводники, М., «Наука», 1967.
11. D. Turnbull, M. H. Cohen, J. Chem. Phys. 29, 1049 (1958).
12. D. Turnbull, M. H. Cohen, Nature 189, 131 (1961).
13. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич, Механизм образования и субструктура конденсированных пленок, М., «Наука», 1972.
14. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, М., ИЛ, 1950.
15. C. N. J. Wagner, J. Vac. Sci. and Technol. 6, 650 (1969).
16. А. С. Лашко, ЖФХ, 33, 1730 (1959).
17. Ю. Г. Полтавцев, В. Н. Гуренко, Изв. АН СССР, сер. «Металлы», № 5, 122 (1974).
18. E. H. Henginger, R. C. Buschert, L. R. Heaton, J. Chem. Phys. 44, 1758 (1966).
19. J. E. Enderby, D. M. North, P. A. Edelstaff, Phil. Mag. 14, 964 (1966).
20. S. Steeb, R. Hezel, Zs. Metallkunde 57, 374 (1966).
21. N. C. Halder, C. N. J. Wagner, J. Chem. Phys. 47, 4385 (1967).
22. J. E. Enderby, D. M. North, P. A. Edelstaff, Adv. Phys. 16, 174 (1967).
23. H. F. Bühner, S. Steeb, Zs. Naturforsch. 25a, 1862 (1970).
24. C. N. J. Wagner, N. C. Halder, D. M. North, Phys. Lett. A25, 663 (1967).
25. C. N. J. Wagner, N. C. Halder, Adv. Phys. 16, 167 (1967).
26. H. F. Bühner, S. Steeb, Zs. Naturforsch. 24a, 428 (1969).
27. H. Hendus, Zs. Naturforsch. 2a, 505 (1947).
28. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкостей, К., Изд-во АН УССР, 1955.
29. А. С. Лашко, в кн. Структура металлических сплавов, К., «Наукова думка», 1966, с. 96.
30. H. Krebs, V. B. Lasarev, M. Hauke, Angew. Chem. 70, 466 (1968).
31. S. P. Isherwood, B. R. Orton, R. Manaila, J. Non-cryst. Sol. 8—10, 691 (1972).
32. Г. И. Баталин, В. П. Казамиров, Кристаллография 15, 850 (1970).
33. А. С. Лашко, Ю. Г. Полтавцев, УФЖ 12, 871 (1967).
34. Ю. Г. Полтавцев, Кристаллография 16, 456 (1972).
35. C. B. Walker, D. T. Keating, Acta Cryst. 14, 1170 (1961).
36. P. L. Matrepiere, J. Appl. Phys. 40, 4826 (1969).
37. Э. А. Пастухов, Н. А. Ватолин, в кн. Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химической связи в полупроводниках и полуметаллах, Минск, АН БССР, 1974, с. 44.
38. O. Foss, Acta Chem. Scand. 7, 1221 (1953).
39. B. Meyer, Chem. Rev. 64, 429 (1964).
40. A. H. Blatchford, Proc. Phys. Soc. 45, 493 (1933).
41. S. R. Das, Ind. J. Phys. 12, 163 (1938).
42. S. R. Das, K. Das Gupta, Nature 143, 332 (1939).
43. N. S. Gingrich, J. Chem. Phys. 8, 29 (1940).
44. J. Prins, Physica 20, 124 (1954).
45. C. W. Thompson, N. S. Gingrich, J. Chem. Phys. 31, 1598 (1959).
46. Ю. Г. Полтавцев, Ю. В. Титенко, ЖФХ 49, 301 (1975).

47. Г. Кребс, Основы кристаллохимии неорганических соединений, М., «Мир», 1971.
48. H. Richter, G. Breitling, Zs. Naturforsch. **26a**, 1699 (1971).
49. H. Richter, G. Breitling, *ibid.*, S. 2074.
50. D. R. McCann, L. Cartz, J. Chem. Phys. **56**, 2552 (1972).
51. J. Moscinski, A. Renninger, B. L. Averbach, Phys. Lett. **A42**, 453 (1973).
52. Ю. Г. Полтавцев, ЖФХ **49**, 307 (1975).
53. R. Buschert, J. G. Geib, K. Lark-Horowitz, Phys. Rev. **98**, 1157 (1955).
54. Ю. Г. Полтавцев, ЖФХ **49**, 738 (1975).
55. G. Tourand, B. Cabane, M. Breuil, J. Non-cryst. Sol. **8—10**, 676 (1972).
56. Н. Н. Сирота, Н. М. Олехнович, ДАН СССР **136**, 660 (1961).
57. Ю. Г. Полтавцев, ЖФХ **45**, 1861 (1971).
58. Ю. Г. Полтавцев, ФТП **5**, 1470 (1971).
59. J. Krebs, H. Weyand, M. Hauke, Angew. Chem. **70**, 468 (1958).
60. Ю. Г. Полтавцев, ЖФХ **45**, 2938 (1971).
61. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, ФТТ **4**, 1844 (1962).
62. Ю. Г. Полтавцев, В. М. Позднякова, ЖФХ **50**, 577 (1976).
63. Л. С. Палатник, В. М. Кошкин, Ю. Ф. Кожник, в кн. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах, Минск, «Наука и техника», 1965, с. 301.
64. Ю. Г. Полтавцев, Кристаллография **21** (6) (1976).
65. Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Поречкая, Е. В. Скуднова, Л. Е. Шелимова, Полупроводниковые соединения, их получение и свойства, М., «Наука», 1967.
66. Ю. Г. Полтавцев, УФЖ **20**, 1009 (1975).
67. М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, М., «Металлургиздат», 1962.
68. Ю. Г. Полтавцев, ЖФХ **49**, 1689 (1975).
69. Ю. Г. Полтавцев, *ibid.*, с. 1692.
70. Ю. Г. Полтавцев, С. С. Недосекова, Кристаллография **20**, 677, (1965).
71. Ю. Г. Полтавцев, С. С. Недосекова, Кристаллография **21**, 435 (1976).
72. Г. Роулсон, Неорганические стеклообразующие системы, М., «Мир», 1970.
73. R. Karpow, T. A. Rowe, B. L. Averbach, Phys. Rev. **168**, 1068 (1968).
74. H. Richter, J. Non-cryst. Sol. **8—10**, 388 (1972).
75. H. Krebs, Forschungsber. Landes Nordrhein—Westfalen, Nr. 1596, 3 (1967).
76. H. Krebs, F. Schultze-Gebhardt, R. Thees, Zs. anorg. und allg. Chem. **282**, 177 (1955).
77. H. Hendus, Zs. Phys. **119**, 265 (1942).
78. S. S. Flaschen, A. D. Pearson, W. P. Northover, J. Appl. Phys. **31**, 219 (1960).
79. А. А. Вайполин, Е. А. Порай-Кошиц, ФТТ **2**, 1656 (1960).
80. А. А. Вайполин, Е. А. Порай-Кошиц, ФТТ **5**, 246 (1963).
81. J. I. Petz, R. F. Kruh, G. C. Amstutz, J. Chem. Phys. **34**, 526 (1961).
82. T. E. Hopkins, R. A. Pasternak, E. S. Gould, J. R. Henderson, *ibid.*, **66**, 733 (1962).
83. S. Tsuchihashi, Y. Kawamoto, J. Ceram. Assoc. Japan **77**, 34 (1969).
84. Ю. Г. Полтавцев, ЖФХ **49**, 1429 (1975).
85. Ю. Г. Полтавцев, В. М. Позднякова, УФЖ **18**, 1150 (1973).
86. В. П. Захаров, А. П. Князев, Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы **9**, 891 (1973).
87. Ю. Г. Полтавцев, В. М. Позднякова, В. П. Рубцов, УФЖ **18**, 915 (1973).
88. A. L. Renninger, B. L. Averbach, Phys. Rev. **B8**, 1507 (1973).
89. Ю. Г. Полтавцев, доклад на V симпозиуме по полупроводниковому материаловедению, Ужгород, УССР, 1974.
90. Лю Цюнь-хуа, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова, ДАН СССР **151**, 1635 (1963).
91. Y. Kawamoto, S. Tsuchihashi, J. Amer. Ceram. Soc. **52**, 626 (1964).
92. S. C. Rouland, S. Narasimhan, A. Bienenstock, J. Appl. Phys. **43**, 2441 (1972).
93. H. Krebs, H. Welte, J. Sol. State Chem. **2**, 182 (1970).
94. Ю. Г. Полтавцев, В. М. Позднякова, ЖФХ **49**, 1560 (1975).
95. Ю. Г. Полтавцев, В. М. Позднякова, Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», **10**, 1932 (1974).

96. Ю. Г. Полтавцев, *ibid.*, 11, 1742 (1975).
97. Yu. G. Poltavtsev, V. P. Zakharov, V. S. Gerasimenko, in: *Proc. of the Conference on Amorphous Semiconductors-74*, v. 1, Rheinhartsbrun, 1974, p. 264.
98. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жиган, М. Г. Валяшко, Бор, его соединения и сплавы, К., Изд-во АН УССР, 1960.
99. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, В. М. Позднякова, Кристаллография, 18, 425 (1973).
100. H. Richter, C. Breitling, F. Herre, *Zs. angew. Chem.* 8, 433 (1956).
101. J. Kakinoki, T. Ino, *Acta Cryst.* 10, 829 (1957).
102. Y. Kamiya, *J. Phys. Soc. Japan* 13, 1144 (1958).
103. Б. Т. Бойко, Л. С. Палатник, А. С. Деревянченко, Ю. М. Воронин, ФТТ 10, 656 (1968).
104. Б. Т. Бойко, Л. С. Палатник, А. С. Деревянченко, ДАН СССР 179, 316 (1968).
105. Б. Т. Бойко, Л. С. Палатник, А. С. Деревянченко, ФТТ 13, 611 (1971).
106. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, В. Н. Чугаев, Кристаллография 16, 415 (1971).
107. Л. И. Татарина, Электронография аморфных веществ, М., «Наука», 1972.
108. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, в кн. Тезисы докладов II Республиканского совещания. Ужгород, Изд-во УжГУ, 1975, с. 161.
109. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, В. М. Позднякова, И. М. Протас, Кристаллография 17, 203 (1972).
110. Б. Г. Полтавцев, Т. В. Ремизович, Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы» 9, 894 (1973).
111. Л. И. Татарина, Кристаллография 15, 853 (1970).
112. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, В. И. Швец УФЖ 18, 2049 (1973).
113. Л. И. Татарина, Т. С. Казмазовская, Кристаллография 6, 668 (1961).
114. В. П. Захаров, В. С. Герасименко, В. И. Залива, Ю. Г. Полтавцев, В. Н. Чугаев, Г. П. Шеремет, ДАН СССР 209, 108 (1973).
115. F. Betts, A. Bienestock, S. R. Ovshinsky, *J. Non-cryst. Sol.* 4, 554 (1970).
116. А. Г. Миколайчук, А. Н. Когут, Кристаллография 15, 353 (1970).
117. D. B. Done, M. B. Heritage, K. L. Shorrd, S. K. Vahl, *Appl. Phys. Lett.* 16 138 (1970).
118. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, Кристаллография 18, 605 (1973).
119. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, Кристаллография 19, 668 (1974).
120. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, И. М. Протас, Т. В. Ремизович, В. Н. Чугаев, УФЖ 18, 752 (1973).
121. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, В. М. Позднякова, Т. В. Ремизович, Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы» 9, 907 (1973).
122. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, И. М. Протас, в кн. Полупроводниковая техника и микроэлектроника, вып. 16, К., «Наукова думка», 1974, с. 62.
123. Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, В. И. Швец, УФЖ 18, 663 (1973).
124. P. A. Young, W. G. Thege, *Thin Solid Films* 7, 41 (1971).
125. Ю. Г. Полтавцев, Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», № 12 (1976).
126. В. А. Алексеев, А. А. Андреев, В. Я. Прохоренко, УФН 106, 393 (1972).
127. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, М., «Мир», 1974.
128. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958).
129. А. С. Лашко, Ю. Г. Полтавцев, УФЖ 13, 1578 (1968).
130. R. Grigorovici, *J. Non-cryst. Sol.* 1, 303 (1969).
131. H. Richter, S. Steeb, *Zs. Metallk.* 50, 369 (1959).