

НАНОНЕОДНОРІДНІСТЬ ЯК ХАРАКТЕРНИЙ ПРОЯВ ОРГАНІЗАЦІЇ СТРУКТУРИ АМОΡФНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ

В.М. Кришеник

Інститут фізики та хімії твердого тіла, Ужгородський національний університет,
88000, м.Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна

Оглядова робота аналізує розвинутий за останній час дискусійний погляд на нанонеоднорідність аморфних халькогенідів як особливий прояв організації структури неупорядкованої речовини, що значною мірою визначає її фізичні властивості.

Відомо, що аморфні (неупорядковані) середовища зазвичай наділені неоднорідною структурою в нанорозмірному масштабі (1÷10нм) [1-3]. Уникаючи кристалізації в процесі формування, аморфне середовище здатне набути своєрідних ознак внутрішньої організації власної структури, зокрема й у процесах самоорганізаційного характеру [1,4,5]. Найцікавіші, часто доволі екзотичні експериментальні прояви у властивостях структурно неупорядкованих матеріалів (високотемпературних надпровідників, спінових стекел, фуллерено-подібних структур, світлочутливих плівок на основі гідрогенізованого кремнію чи халькогенідних напівпровідників тощо) ймовірно пов'язані з вищезгаданими явищами [6-9].

До пори звичною та плідною вважалась вперше запропонована Захаріасеном [10] концепція організації структури аморфних напівпровідників на основі уявлень про неперервну атомну сітку. Гіпотеза Захаріасена передбачала наявність неперервного просторового атомного каркасу за належної енергетичної спорідненості властивостей аморфного середовища (скла) й кристалу. Структура скла визначалась головним чином через ближній порядок, а взаємодія між можливими структурними одиницями взагалі не бралась до уваги. Однак, така модель ідеального скла в реальних об'єктах зазвичай не

реалізовувалась. Більше того, досить часто мали справу з аморфними тілами, де стикались з неоднорідностями хімічного складу; співіснуванням різних структурних одиниць (с.о.), що вимагало введення поняття “усередненого” ближнього порядку; з нерегулярними структурними пустотами й флуктуаціями ефективної густини та упаковки матеріалу; чи навіть з багатофазними асоціатами дрібнодисперсних кристалічних частинок [1,11]. З часом вже структурно-хімічну неоднорідність стали сприймати за невід'ємну характеристику аморфного середовища, оцінюючи її як один із тих фундаментальних чинників, що відображають і визначають метастабільний структурний стан практично будь-якої аморфної речовини [2,9].

Вперше оцінка параметрів флуктуації некристалічної структури здійснена Губановим [14], який пов'язав їх з існуванням локалізованих станів у забороненій зоні. Тривалий час визначним чинником, що впливає на ряд фізичних властивостей, вважались різного роду дефектні атомні конфігурації [1,3,12,13]. В атомах халькогену можливість таких дефектних атомних конфігурацій витікає з існування LP-електронів [15], за рахунок яких атом здатен змінювати (збільшувати або зменшувати) власні координаційне число та зарядовий стан [16,17]. Розгляд показав, що формування дефекту як пари атомів зі змінною валентністю (VAP)

(наприклад, C_3^+ , C_1^- , де C – позначення атому халькогену, верхній індекс – заряд, нижній індекс – атомне координаційне число) більш стабільне в порівнянні з незарядженими станами [18,19]. Затрати енергії, необхідні на створення пари C_3^+ , C_1^- мають компенсуватись за рахунок взаємодії дефекту з власним найближчим оточенням. Гіпотеза Андерсена про ефективну кореляційну енергію заряджених центрів [16] згодом привела до уявлення про так звані м'які атомні конфігурації в структурі аморфних халькогенідів (АХ) [19].

Однак, у недавній роботі Ке.Танаки здійснено спробу відчутної ревізії окремих доволі усталених уявлень, базованих на оцінках особливої ролі заряджених дефектів у проявах метастабільності деяких АХ, зокрема й As_2S_3 [20]. Ним виказано ідею, що природа “тауцівських” хвостів слабого поглинання в АХ може бути пов'язана з присутністю вагової частки гомогенних атомних зв'язків типу As-As, котрі створюють енергетичні стани нижче зони провідності. Густина цих станів визначає достатньо велику концентрацію згаданих хімічних дефектів: в перерахунку на загальну кількість атомів речовини вона складає щонайменше ~1%. Це значно перевищує концентрацію заряджених дефектів згідно уявлень Мотта та його послідовників. Більше того, з тієї ж причини Танака піддав сумніву визначальну роль заряджених дефектів у електронних властивостях ковалентних АХ.

Відтак доречно звернути увагу на сучасні модельні уявлення, котрі в новому світлі трактують процеси, пов'язані з локальними структурними перебудовами аморфного середовища. Зокрема, розвинуто погляд на стан аморфного середовища як такий, що виявляє власну метастабільність і для якого структурні перетворення означатимуть проходження через проміжкові лабільні стани з активаційним подоланням розділяючих ці стани енергетичних бар'єрів [21,22].

Набір набутих до певного моменту проходження структурних перетворень просторово-часових атомних конфігурацій передбачає й визначає для аморфного середовища “вибір” траєкторії структурних змін [23].

Важливою особливістю АХ є те, що вони “пам'ятають” попередній структурний стан, тобто залежать у своїх властивостях від власної термічної (технологічної) передісторії. Через рознесені в часі флуктуації енергії релаксуюча структура зазнаватиме послідовних локальних перебудов з колективним перемиканням атомних зв'язків у спрямуванні до нових енергетичних мінімумів [21]. Швидкість (частота) флуктуаційних перебудов-стрибків зменшуватиметься експоненціально зі зростанням висоти енергетичних бар'єрів. Процес релаксаційних (чи то стимульованих зовнішніми чинниками) перетворень системи розглядався як багатоступеневий, з послідовним активаційним проходженням структурними конфігураціями сідловинних точок й щоразовим виходом на проміжні енергетичні мінімуми. Характерною поведінкою таких неупорядкованих систем при їх фізичному старінні вважається затягування часового спектру локальних структурних перебудов, який за величиною здатен охопити кілька порядків [23]. У відповідних термодинамічно нестабільних системах реалізуються “кооперативні” процеси (взаємодії) при проходженні структурних перетворень, і саме з цим безпосередньо пов'язані виникнення та можливі подальші трансформації “вродженої” внутрішньої структурної неоднорідності (гетерогенності).

Таким чином, при вивченні структурних перетворень у середовищі АХ необхідно зважати на присутність у ньому так званих наноструктурних неоднорідностей. В роботі [1] щодо цього запропоновано узагальнюючий підхід з наголосом на ключову роль самоорганізуючих чинників у структуро-

утворенні аморфного середовища. В процесі самоорганізації нанонеоднорідна структура розглядається як статистико-механічна (неергодична) система, де кооперативні ступені свободи є нестійкими. Через це можливими є локальні перерозподіли (трансформації) енергії від так званих мікроскопічних ступенів свободи на кооперативні й навпаки. Наслідком є те, що в процесі організації нерівноважної структури досягається селективний “самовідбір” і фіксація (“замороження”) однієї з можливих наносистем. Наголошувалось на тому, що при формуванні нанонеоднорідної аморфної матриці взаємодіють принаймі дві динамічні субсистеми, що забезпечують взаємні перетворення хімічної й механічної форм енергії. В самоузгодженій (когерентній) взаємодії цих підсистем досягається, окрім іншого, поява двох типів наноструктурних неоднорідностей. Перший тип – це структурно-хімічна неоднорідність, розмір котрої оцінюється в $2\div 6$ Å. Її відтворення задається особливостями розподілу електронної густини взаємодіючих сусідніх атомів, приналежних до визначених с.о. Другий тип – так звана фізична (механічна) неоднорідність. Остання локалізована в межах кількох нанометрів і визначається флуктуаціями густини та пружних констант неоднорідної аморфної матриці. В самоорганізаційних перетвореннях енергетично різноспрямовані в своїй взаємодії структурно-хімічна та механічна субсистеми сприяють виникненню структурних нанонеоднорідностей, зокрема й як своєрідних ділянок “впорядкованості”. Останні виявлятимуть себе на рівні так званого мезоскопічного (можливо – що й проміжного) порядку. Реально на локальному рівні в динамічних перетвореннях здобувається відносна механічна рівновага структури при частковому порушенні хімічної рівноваги або ж навпаки [1]. В такому разі аморфна речовина набуває ознак “ієрархічної, багаторівневої динамічної системи

взаємодіючих структурних одиниць, вибудованих з окремих субодиноць – структурних одиниць нижчого рангу” [24]. Виникаюча в АХ ієрархія структурних нанонеоднорідностей безпосередньо чи опосередковано задаватиме характер подальших морфічних перетворень, визначатиме можливу “траєкторію” проходжень проміжних лабільних станів.

Традиційний підхід до розгляду аспектів локальної організації структури майже не зважає на присутність неоднорідностей мікронного масштабу (так званої субструктурної неоднорідності). Однак, їх непрямий опосередкований вплив здатен відобразитись на структурних змінах у метастабільному середовищі аморфного напівпровідника.

Найновіші результати з моделювання локальної структури ясно вказують на те, що на відміну від кристалу аморфна неупорядкована сітка за власною природою не спроможна реалізувати себе як неперервно-однорідне пружне середовище [25]. Наявне розупорядкування в міжатомних взаємодіях (через неоднорідний розподіл притягуючих та відштовхуючих сил) проявляється в локальній анізотропії розподілу механічних напруг та силових констант [26,27]. Наслідком цього вважається інтегральне погіршення пружних характеристик аморфного середовища. Властивості неоднорідної системи задаються розподілом умовно жорстких структурних “доменів”, взаємно розділених більш “м’якими”, відтак менш пружними ділянками [25]. Локальна анізотропія механічних напруг виникає й “заморожується” в аморфному взірці саме в часі його виготовлення.

Як уже згадувалось, сучасні експериментальні дані свідчать про однозначні прояви в аморфних тілах неоднорідностей густини та пружних констант у нанорозмірному масштабі. Характерні критичні розміри неоднорідностей не виходять за межі кількох десятків відстаней між сусідніми

атомами. Типовою вважається ситуація, коли на так званому мезоскопічному масштабному рівні спостерігають флуктуацію густини в кілька відсотків при ще помітніших локальних відхиленнях основних структурних параметрів [2,28,29].

Історично найперше розуміння згаданих наслідків організації структури АХ знайшло відображення в так званій кристалітній гіпотезі [30]. Поява цієї гіпотези, як і цілої низки альтернативних модельних підходів та теорій, була обумовлена необхідністю тлумачення багатьох добре відомих експериментальних фактів. Для аморфних напівпровідників результати електронно-мікроскопічних досліджень, виміри структурного фактору в експериментах з пружного розсіювання нейтронів, вивчення спектрів малокутового розсіювання рентгенівських променів вказували на структурну неоднорідність середовища в масштабі 1÷5 нм [1,13,31-33].

Тривалий час природа виявлених структурних неоднорідностей залишалась недостатньо виясненою. Не з'ясованими були причини появи в аморфному середовищі нанонеоднорідностей. А без цього неможливо побудувати всеохоплюючу теорію скла чи аморфного напівпровідника. Відтак основну увагу стали приділяти методологічному вияву й опису фактичних проявів структурних неоднорідностей. Щоразу зростаюче число експериментів, спрямованих на відповідне вивчення структури, однозначно вказувало на їх присутність у аморфних тілах.

Насамперед слід відзначити дослідження розподілу густини коливних станів в аморфних напівпровідниках методом розсіювання нейтронів та експерименти з визначення низькотемпературної теплоємності. Тут виявили помітний надлишок густини коливних станів на характерних частотах 0,3÷2 ТГц [2,28,34]. Відповідні результати, що підтвержують відхилення від моделі

Дебая (класичної динаміки неперервного пружного середовища), отримані при визначенні низькотемпературної теплопровідності стекел [2,35]. На відповідних залежностях спостерігалось характерне плато, пов'язане з надлишковою густиною коливних станів, прив'язаних до діапазону терагерцових коливань. Більше того, для пружних хвиль реалізується характерне розсіювання релеєвського типу на частотах нижче положення так званого бозонного піку. Вказаний тип розсіювання умовно співвідносить довжини їх вільного пробігу з ненабагато переважаючими їх за розміром реально існуючими неоднорідностями. Відповідно малі довжини вільного пробігу акустичних збуджень дозволили спостерігати аналогічні особливості ще й у низькочастотнім діапазоні спектрів комбінаційного розсіювання [32]. Розподіл розмірів ділянок нанонеоднорідностей виявився в даній інтерпретації практично однаковим для переважаючого числа досліджених склоподібних напівпровідників [2,35].

Незмінною є присутність для абсолютної більшості аморфних матеріалів характерного бозонного піку [34,35]. В числі інших з'являється та утверджується інтерпретація цієї особливості густини станів як приналежної до відповідних фундаментальних мод реально існуючих нанонеоднорідностей середовища [35]. В такому разі для "ковалентних" стекел положення бозонного піку, як фундаментальної моди нанонеоднорідностей, однозначно

визначатиме їх розмір $D = \left(\frac{KV}{\omega_0 c} \right)$, де V –

швидкість звуку, ω_0 – частота бозонного піку (в см^{-1}), c – швидкість світла, K – залежний від форми нанонеоднорідності параметр (близький до одиниці). Для переважної більшості досліджених ковалентних стекел оцінки величини D давали характерні значення 1÷5 нм [2].

Виразним свідченням присутності на проміжному рівні областей структурної (конфігураційної) впорядкованості вважається існування першого різкого дифракційного максимуму (ПРДМ) у розподілі інтенсивності дифракції нейтронів, розсіюванні рентгенівських чи електронних променів. ПРДМ властивий для переважаючого числа аморфних напівпровідників, хоча можливі й винятки (наприклад, *a*-Si) [1,2,9,12]. Поява ПРДМ в АХ вважалась відображенням прояву в цих матеріалах проміжного (мезоскопічного?) порядку. З часом множились експериментальні факти, котрі вказували на спорідненість багатьох аморфних напівпровідників з огляду на інтенсивність, напівширину та положення вершини цього піку на шкалі хвильових векторів $Q_{\text{ПРДМ}}$ [1,2,12,28,33].

Для плівок АХ величина $Q_{\text{ПРДМ}}$ складала $1 \div 1,3 \text{ \AA}^{-1}$ [1,12]. Користуючись простим співвідношенням Шерера $D = \frac{2\pi}{Q}$, вдавалось грубо оцінити мінімальний розмір виділеного структурного фрагменту: $D_{\text{ПРДМ}} = 4,8 \div 6,2 \text{ \AA}$. Це помітно переважає відстань між найближчими атомами-сусідами.

Для об'ємних взірців As_2S_3 з наближеною оцінкою розмірів характерних областей кореляції згідно відомої формули Шерера щоразу отримували $15 \div 20 \text{ \AA}$ [36]. Привертає увагу помітний експериментальний артефакт: для свіжоосаджених плівок аналогічного “стехіометричного” складу гострота ПРДМ виражена особливо різко, тоді як згадану кореляційну довжину було оцінено аж у 40 \AA [37].

Відпочатку класичні результати робіт Вайполіна та Порай-Кошиця [33] з дослідження *a*- As_2S_3 переважно інтерпретувались в рамках кристалітної моделі або ж моделі деформованої шаруватої структури [9,13]. Зробити доволі прозорі висновки авторів спонукав різкий збіг положення ПРДМ з рефлексом (020) для кристалу As_2S_3 . На

перших порах характерний низькочастотний пік трактували як прояв Бреґівського розсіювання на періодичних кристалоподібних шаруватих структурних утвореннях, розділених неупорядкованими прошарками меншої густини [33].

Власна інтерпретація властивостей *a*- As_2S_3 запропонована Еплінгом та Ледбеттером [36]. Вони розрахували атомні кореляційні функції для дійсного та оберненого (хвильового) векторного простору на основі моделі, що оперує слабо розупорядкованими фрагментами відповідної кристалічної структури. Однак, результати такого розгляду не отримали належного узгодження з експериментальними значеннями відповідних структурних параметрів. Надалі дослідники зі змінним успіхом намагались адаптувати цей підхід, наприклад, дотримуючись відомих уявлень, що їх визначала так звана мікропаракристалітна модель [38].

Гіпотеза про квазікристалітну природу проміжного (в інших варіантах – мезоскопічного) порядку в АХ з часом зазнала критичного перегляду після виявлення присутності ПРДМ в рідкому стані. Переохолоджена рідина демонструвала виразні просторові (в масштабі все тих же кількох нм) та динамічні неоднорідності [33]. Невдовзі з'ясувалось, що пояснення походження ПРДМ через локально неоднорідну, визначено шарувату структуру АХ не здатне послужити за універсальну модельну основу. Нереально очікувати появи характерної двовимірності нанонеоднорідних структурних утворень для настільки різноманітних експериментально спостережуваних розупорядкованих систем.

В контексті вищесказаного доречно згадати про так звану дірково-кластерну модель, у якій скло чи його розплав розглядають як мікронеоднорідне середовище, складене з двох динамічних компонент – ковалентних кластерів та нещільноупакованої матриці, в якій ці кластери перебувають [39]. При

зовнішній дії кластери зазнають перебудов через дифузійний обмін флуктуаційними дірками. Останні розглядались як збуджені кінетичні одиниці обміну між динамічними компонентами. В рамках цієї моделі вводилась ідея флуктуаційного вільного об'єму, зосередженого в нещільно-упакованій матриці в вигляді дірок (пустот). Відрив кінетичної одиниці (групи атомів) від кластера через теплові флуктуації чи з втручанням ініціюючих зовнішніх чинників означало створення дірки, її приєднання – анігіляцію.

Такі моделі широко використовувались в роботах Елліота [40]. Зокрема, динамічна поведінка ПРДМ в АХ з ростом температури або тиску пояснювалась зміною відстані між катіонами (атомами з гомополярними зв'язками) та зменшенням розмірів пор. Кластерно-діркова модель давала прийнятне погодження з експериментальними результатами й наділена певним ступенем узагальненості. Однак, в деталях модель не була належно розроблена, виявляючи себе як дещо умовидна. В ній свідомо уникали розгляду реальних мікроструктурних механізмів, до того ж залишалась невизначеною природа флуктуаційної дірки.

Інша група гіпотез, будучи означена як кластерна, пов'язує походження ПРДМ з упаковкою компактних атомних груп – кластерів [41,42]. Кластери (конгломерати частинок) визначались як ув'язані сильними ковалентними силами групи атомів (загалом більше шести), наділені власною внутрішньою геометрією хімічних зв'язків. Вперше для АХ кластерна модель була запропонована для інтерпретації даних рентгеноструктурного аналізу термічно осаджених аморфних плівок As_2S_3 та As_2Se_3 [36,37]. Структуру плівок As_2S_3 моделювали щільною упаковкою молекулярних с. о. типу As_4S_6 (існування яких насправді доволі проблематичне) з довжиною зв'язку As-S в $2,25 \text{ \AA}$, валентним кутом S-As-S, рівним 98° , при

ефективному діаметрі молекули $6,4 \text{ \AA}$ та щільності упаковки $0,532$. Розрахунок кривої інтенсивності від такої упаковки дав задовільну узгодженість з експериментом в частотному положенні та формі ПРДМ.

На початку 80-х років Дж.Філліпс, використавши давні ідеї Лагранжа та Максвелла про можливість оптимального механічного узгодження жорстких конструкцій, наприклад, різного роду споруд (мостів чи ферм), адаптував їх для створення власної топологічної теорії [41,42]. Дослідник ставив за мету пояснити тенденції склоутворення в ковалентних стеклах. Згідно його уявлень, в процесі формування скла у вигляді атомної сітки з добре вираженою локальною структурою визначальна роль відводиться типу й характеру міжатомних сил. Важливе значення в його побудовах мало трактування низькочастотного піку КР-спектрів АХ як приналежного до оптичних мод, котрі відображали певні структурні особливості локальної будови середовища. Поява піку вважалась наслідком співіснування в середовищі АХ двох типів ковалентних зв'язків. Взаємодія відносно сильніших розтягуючих (α -тип) та слабших вигинаючих (β -тип) ковалентних міжатомних сил, котрими визначаються міжатомні відстані та кути між зв'язками, відповідно, задавала ті умови, в яких жорсткі атомні конфігурації могли здійснювати колективні коливання. За оцінкою автора згадуваної моделі α -сили щонайменш у три рази міцніші за β -сили.

В рамках моделі Філліпса знаходилося пояснення механічної стійкості напружених та деформованих великих кластерів (>20 атомів), з якими він вважав можливим пов'язати появу ПРДМ [41-42]. Ковалентний характер зв'язків між найближчими сусідами в жорстких структурних утвореннях визначав відносну стабільність цих базових елементів локальної структури. Вони розглядались як своєрідні будівельні блоки для розупорядкованої

атомної сітки аморфного напівпровідника. Виразна кластерна будова з необхідністю сприяла мінімізації надлишкової внутрішньої механічної напруги, локалізуючи їх в межах жорстких кластерів [1,42].

Філіпс враховував, що в аморфних тілах сумарне число Лагранжівських механічних ступеней свободи з розрахунку на один атом має складати

$$n_c = \frac{\bar{r}}{2} + (2\bar{r} - 3), \text{ де } \bar{r} - \text{ так зване}$$

усереднене координаційне число [41]. Обмежуючі силові напруги визначатимуть межі можливого відносно стабільного існування атомної сітки з ковалентними зв'язками. Оптимальної механічної стабільності тривимірної атомної сітки для оксидних або халькогенідних стеклок досягають за умови: $n_c = n_d$, де $n_d = 3$ – вимірність простору (Максвеллівська оцінка ступеня свободи атома в трьохвимірному просторі). Відповідно, оптимальні умови формування тривимірної структури АХ

набуваються при $\bar{r} = 2,40$. В рамках запропонованої Філіпсом моделі накладались деякі принципові обмеження на стабільне існування неупорядкованої неперервної атомної сітки в

недокоординованих ($\bar{r} < 2,40$) та перекоординованих ($\bar{r} > 2,40$) ковалентних структурах [41].

В 1983 році Торп розвинув топологічну модель Філіпса [43,44], розглянувши можливість формування недокоординованих ковалентних аморфних структур. В якості модельного об'єкту ним взято скло системи Ge-As-Se з незначним вмістом Ge чи As. Недокоординована структура такого скла переважно вибудовувалась з ланцюжковоподібних с. о. В уявленні Торпа недокоординовані структури характеризуються присутністю в умовно жорсткій, але механічно ненапруженій матриці скла, виділених нежорстких локальних ділянок (пізніше – м'яких атомних конфігурацій). Останні

проявляються в коливних спектрах через відповідні коливні оптичні моди з наближеною до нуля частотою (так звані м'які моди) [43,44]. Оптичні коливання від наявних м'яких атомних конфігурацій характеризуватимуться ефективною силовою сталою, що наближається до нульового значення. В результаті механічна система скла виявлятиме здатність сприймати привнесені деформації практично без втрат енергії.

При розгляді халькогенідної сполуки Ge-As-Se Торп прийшов до висновку, що в такій неупорядкованій атомній сітці відносна доля м'яких мод f співвідноситься з усередненим координаційним числом наступним чином: $f = 3 - n_c$. Відповідно, отримується очевидне співвідношення:

$$f = 2 - \frac{5}{6}\bar{r} \text{ [44]}. \text{ Це означало, що атомна}$$

сітка набуває властивостей спонтанної жорсткості лише при $\bar{r} = 2,40$, тобто за умови $f \rightarrow 0$. Відтак, Торпом однозначно передбачено можливість існування структурного фазового переходу м'яка пружна фаза – жорстка пружна фаза при $\bar{r} = 2,40$.

Для скла, вибудованого лише з селенових ланцюжків ($\bar{r} = 2,0$), в розрахунках Торпа $f = 1/3$, тобто близько третини від усіх можливих мод могли оцінюватись як м'які. З домінуванням у сполуці двокоординованого селену структурі скла належало зберігати податливість (flexibility), не створюючи протидії прикладеній механічній нарузі. З нарощуванням у склі відносного вмісту більш координованих атомів Ge чи As прямуватиме до нуля умовна доля “м'яких” мікроструктурних фрагментів. Однак і на цій межі (за нехтуюче малих значень f) прикладені напруги все ще можуть сприйматись без змін у ковалентних міжатомних відстанях та кутових конфігураціях [22]. Нарешті, з подоланням для скла порогової

концентрації ковалентних зв'язків (при $\bar{r}=2,40$) середовище набуватиме суцільної структурної жорсткості. В стеклах з ще більшою (надлишковою) концентрацією ковалентних зв'язків при прикладанні механічних навантажень довжини хімічних зв'язків та кути між ними з необхідністю мусять змінюватися [22,44].

Нещодавно в розвиток щойнозгаданого підходу автори [45] перейшли до понять статистики фазового простору в енергетичному ландшафті аморфного середовища, коли число м'яких мод вдалося прирівняти до числа виділених (найбільш імовірних) локальних конфігурацій системи з майже рівними енергетичними мінімумами. Таким чином, з'явилися можливості для окремих передбачень і оцінок нерівноважної динаміки релаксаційних процесів у часі формування структури чи при подальших морфічних перетвореннях середовища.

К.Танака, виявивши певні ізоструктурні кореляції в поведінці АХ різних композиційних систем, вказав на можливість появи порогових змін у властивостях халькогенідних стеклок з виходом на усереднене координаційне

число $\bar{r}=2,67$ [46]. В його розумінні такі особливості в властивостях пов'язані з топологічним фазовим переходом від двохмірної шаруватоподібної до тривимірної зусебіч ув'язаної атомної сітки. Природа згаданого структурно-фазового переходу недостатньо ясна, хоча деякі нові експериментальні вияви посилюють сумніви щодо універсальності запропонованих Танакою ізоструктурних узагальнень [47].

Нещодавно здійснено серію широкомасштабних експериментальних досліджень властивостей халькогенідних стеклок з виявленням існування саме в околі $\bar{r}=2,40$ не одного, а двох структурних фазових переходів, що ними визначають пружні пороги жорсткості структури [48, 49]. Ідентифіковані вони

як структурні фазові переходи другого й першого родів (з відповідними прив'язками до значень усередненого

координаційного числа \bar{r}_{c1} та \bar{r}_{c2}). Останні визначають межі існування вже раніш теоретично передбаченої (в рамках топологічної теорії Філіпса-Торпа) третьої – проміжної фази, котра умовно відділяє м'яку фазу від напружено жорсткої фази. Стосовно пружного відклику: проміжна фаза визначає атомну сітку як ізостатично жорстку, але практично позбавлену внутрішніх напружень. Передбачається, що в проміжній фазі складові мікроструктурні утворення оптимально скоординовані й саме через це зостаються механічно ненапруженими [49].

Набуття склом в проміжній фазі специфічних властивостей інтерпретувалось як прояв самоорганізації структури матеріалу в процесі його виготовлення [4,22,49]. Для біологічних об'єктів аналогічні структуроорганізуючі явища є неодмінною умовою забезпечення окремих аспектів підтримки життєдіяльності живої клітини [50]. В неорганічних аморфних середовищах вони ж можуть задавати ступінь відхилення від загалом однорідного (повністю випадкового) структурно-хімічного розупорядкування. На жаль, такого роду тонкі структурні кореляції майже не піддаються виявленню через експерименти з дифракційного розсіювання, хоча можуть проявитись опосередковано. Останнє мало місце, наприклад, з відкриттям так званих реверсивних термічних вікон для низки ковалентних стеклок [49]. Доти незмінною їх характеристикою вважали присутність нереверсивної складової теплового потоку в околі T_g при переході скло – переохолоджена рідина чи в оборотному процесі. Відтак сама залежність T_g мала набувати гістерезисної поведінки. Необоротний тепловий потік відображав релаксаційну ентальпійну складову й його поява вважалась за внутрішньо

невід'ємну властивість халькогенідного скла. Походження такої поведінки АХ виводили з особливостей формування їх структури. Проте виявилось, що вона властива лише склу, віднесеному до м'якої чи напружено жорсткої фази [51]. Натомість проміжна фаза відзначалась присутністю переважно тільки реверсивної складової потоку. Нею визначалась виключно конфігураційна енергетична складова (ергодична фракція теплового потоку) в переході склоподібний – рідкий стан речовини. Нетривіальні властивості АХ в проміжній фазі зумовили принципову можливість демонстрації так званих реверсивних термічних вікон [49]. До того ж, на відміну від інших фаз, проміжна фаза проявляє майже повну відсутність при $T < T_g$ ефектів старіння для згаданих властивостей [51].

Важливо відзначити той факт, що характер організації структури середовища свіжоосаджених плівок АХ дещо відмінний від того, що мають для склоподібних аналогів. Причина цьому – у відмінностях технологічних умов їх виготовлення [4,22,52,55].

Окрім уже згаданої кластеризації, ще одним яскравим виявом специфічної організації метастабільної структури середовища АХ є так звана молекулярна фазова сепарація. Вона найповніше проявляє себе в термічно осаджених плівках [53-55]. З нею в структурі вказаних об'єктів виділяються й надалі активно виявляють власну присутність фрагменти з різним характером хімічного ув'язування атомів. Завдяки цьому можливо стає специфічна хімічна “впорядкованість”, що виявлятиме себе на рівні так званого мезоскопічного структурного порядку, й переважно спостерігатиметься як неповна полімеризаційна ув'язаність каркасу атомної сітки. Молекулярна фазова сепарація виявляє себе як структурно-хімічна неоднорідність, котра спричиняє помітні локальні порушення суцільності атомно-молекулярної сітки. Крайньою формою її прояву може бути повне

відокремлення структурних фрагментів, “відділення” від атомно-молекулярного остову невеликих кластерів (чи навіть молекул-мономерів) [54]. Згідно моделі Філіпса-Торпа, молекулярна фазова сепарація з властивим їй виділенням (сегрегованістю) кластерних утворень щонайбільше має проявитись у АХ в рамках досягнення жорстко-напруженої фази [22].

Зміна технологічних умов виготовлення АХ найпомітніше впливає на можливості здобуття (чи уникнення) згаданих виразних проявів організації (самоорганізації) структури. Вважається, що процеси формування структури спрямовані на досягнення мінімуму вільної енергії та уникнення надлишкових механічних напружень. На перший погляд, головним чинником тут здатне стати одне лиш “технологічне” привнесення в аморфну матрицю “сепарованих” структурних фрагментів, котрі надалі виявлятимуть себе як активні матеріальні чинники (“носії”) структурних перетворень. Дійсно, згадані молекулярні фрагменти зазвичай містять значну концентрацію “нетипових” структурних одиниць, де зв'язки між однотипними атомами є переважаючими [22,55,56].

В реальних аморфних системах в енергетичному балансі структурних перетворень не варто лишати поза увагою окрему складову, що має відношення до вивільнення енергії пружних деформацій [57]. Цим, зокрема, можуть доповнює стимулюватись полімеризаційні перетворення, спрямовані на зростання структурної жорсткості нанонеоднорідної аморфної матриці.

Доволі складним, але від того особливо цікавим завданням дослідників, є вивчення специфічних опосередкованих виявів організації (самоорганізації) структури, що їх здатні набути “свіжі” (тобто такі, що не зазнали попередньої термічної обробки чи впливу ініціюючих зовнішніх чинників) плівки АХ [5,58-61]. Для щойноосаджених взірців систем As-

S(Se) поєднання топологічно двовимірної кластеризації середовища з виразною молекулярною фазовою сепарацією мало наслідком макромасштабну природну (“власну”) оптичну анізотропію [62-65]. Несподівано високими (порядку 10^{-2}) величинами двопронезаломлення відзначались взірці в порівняно широкому композиційному проміжку. Виявлена нами метастабільна оптична анізотропія могла визначатись переважаючою орієнтацією великих шаруватих фрагментів (кластерів) паралельною до площини підкладки. Цьому сприяла відначальна взаємна розділеність (сепарованість) шаруватих кластерів “ізольованими” молекулярними фрагментами. Останнім властиво вклинюватись в міжкластерний простір. Вагому роль у формуванні анізотропної самоорганізованої двовимірної шаруватої структури відводилась оптимально скоординованим с.о. $S(Se)=AsS(Se)_{3/2}$, через що й отримували максимальні прояви природної оптичної анізотропії в околі складів $As_2S(Se)_5$ [5,66].

З іншого боку, структурні зміни, що стаються впродовж фізичного старіння або при фотоіндукованих векторних та скалярних змінах оптичних параметрів (стимульованій анізотропії показника заломлення зокрема) є наслідком та специфічним проявом організації їх структури. Сукупність здобутих експериментальних даних і їх аналіз дає підставу вважати післяконденсаційну поведінку свіжих плівок АХ за характерну для дисипативних структур [4,67]. Особливістю сформованої аморфної матриці досліджуваних об’єктів є наявність у двовірно структурованому каркасі областей (конфігурацій) м’яких атомних станів [1,5,12]. Останні наділені додатковим ступенем свободи в конфігураційному просторі, для них дозволені просторові перегрупування з відповідними перерозподілами хімічних зв’язків [67]. Інакше кажучи, свіжі плівки АХ, як диси-

пативні системи, вирізняє якраз співприсутність у аморфній матриці “м’яких” і “жорстких” атомних конфігурацій [5,19]. В межах “жорстких” великих шаруватих кластерів атоми пов’язані міцними ковалентними зв’язками. Молекулярні “ізольовані” фрагменти типу As_4S_4 і As_4S_3 здатні до динамічних перетворень [53-56], їм властиво переходити від закритих конфігурацій до структурно ув’язаних (відкритих) планарних конфігурацій та навпаки [5,68-70]. Через це найпомітніших змін природно очікувати в околі “вільних” поверхонь шаруватих кластерів згідно відомої схеми перетворень: гомополярні (As-As) \leftrightarrow гетерополярні (As-S) атомні зв’язки [51]. Тут проявлятиметься знана структурна податливість халькоген-вмісних сполук. найперше через здатність атомів S(Se) змінювати координаційне число. Особливості спостережуваних структурних змін, що вкладаються у відому схему полімеризаційно-деполімеризаційних перетворень, відображають типову поведінку дисипативних систем з характерним для неї самоузгодженням динаміки змін мікроскопічних та макроскопічних параметрів. Дисипативні структури спроможні досягти в процесах перетворень мінімуму дисипації енергії [4,67]. Нерівноважна динаміка перетворень реалізується в структурно організованих, а відтак нестійкій та неоднорідній структурі. Для неї визначальні зміни стаються на мезоскопічному рівні, коли досягається узгодження (сумісність) з власними фізико-хімічними законами у відборі “дозволенних” структурних станів [67].

Підсумовуючи сказане, повторимо: нанонеоднорідність як один із проявів організації (самоорганізації) структури АХ є невід’ємною характеристикою й одним із головних чинників її подальшої еволюції.

Література

1. С.А.Дембовский, Е.А.Чечеткина. Стеклообразование. М.: Наука, 1990, 279с.
2. В.К.Малиновский, Н.В.Суровцев, Физика и химия стекла, т.26, №3, 315-321, (2000).
3. M.Popescu. Non-Crystalline Chalcogenides. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000, 378p.
4. M.I.Mar'yan, A. Szasz. Self-Organizing Processes in Non-Crystalline Materials: from Lifeless to Living Objects. Budapest-Uzhgorod: Onco Therm, 2000, 302p.
5. V.M.Kryshenik, V.I.Mikla, V.P.Ivanitsky, J Optoelectr.Adv.Mater., v.6, №2, 429-440, (2004).
6. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H.S.Nalwa, ed., Vol.3&5. San Diego, Ca: Academic Press, 2001.
7. J.P.Phillips in: Phase Transitions and Self-Organization in Electronic and Molecular Networks. New-York: Kluwer, 2001.
8. P.C.Taylor. Characterization of Amorphous Silicon Thin Films and PV Devices. MREL Annual Technical Monitor: B. von Rodern, 1999, 19p.
9. K.Tanaka in: K.H.J.Buschow et al., eds., Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Amsterdam: Elsevier, 2001, p.1123.
10. W.H.Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. v.54, 3841-3851, (1932).
11. Physics and Applications of Disordered Materials. Ed. M.Popescu, Bucharest: INOE Publishing House, 2002, 390p.
12. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Ред. К.Д.Цэндин, Спб.: Наука, 1996, 486с.
13. K.Shimakawa, A.Kolobov, S.R.Elliott, Adv. Phys., v.44, 475-588, (1995).
14. А.И. Губанов. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников, М.-Л.: Изд. Ан СССР, 1966.
15. S.R.Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., v.36, №24, 1469-1472, (1976).
16. P.W.Anderson, Phys. Rev. Lett., v.34, №15, 953-955, (1975).
17. R.A.Street, N.F.Mott, Phys. Rev. Lett., v.35, №19, 1293-1296, (1975).
18. M.Kastner, D.Adler, H.Fritzsche, Phys. Rev. Lett., v.37, №22, 1504-1507, (1976).
19. M.Klinger, Phys. Reports, v.165, №5/6, 617-631, (1988).
20. K.Tanaka, J. Optoelectr. Adv. Mater., v.3, №2, 189-198, (2001).
21. N.Mousseau, G.T.Barkema, Phys. Rev., v.E57, 2419, (1998).
22. M.F.Thorpe, D.J.Jacobs, M.V.Chubynsky, J.P.Phillips, J. Non-Cryst. Solids, v.266-269, 859-866, (2000).
23. L.Angelani, R.DiLeonardo, G.Parisi, G.Ruocco, Phys. Rev. Lett., v.87, 055502, (2001).
24. В.Я.Шевченко, А.Е.Мадисон, Шудегов В.Е., Физика и химия стекла, т.29, №6, 799-806, (2003).
25. A.Tanguy, J.P.Wittmer, F.Leonforte, J.-L.Barrat, Phys. Rev., v.66,174205, (2002).
26. S.Alexander, Physical Reports, v.296, №2-4, 65-236, (1998).
27. T.Kustanovich, Y.Rabin, Z.Olami, Phys. Rev., v.B67, 104206, (2003).
28. В.Н.Новиков. Наноструктура и низкоэнергетические колебательные возбуждения в стеклообразных материалах. – Автореф. докт. дис. Новосибирск: ИАЭ СО РАН. – 1992. – 37с.
29. H.Sillescu, J. Non-Cryst. Solids, v.243, 81-108, (1999).
30. А.А.Вайполин, Е.А.Порай-Кошиц, ФТТ, т.5, №26, 683-687, (1963).

31. S.R.Elliott. Physics of amorphous materials, London: Longman Scientific & Technical, 1990, 481p.
32. E.Duval, A.Bookenter, B.Champagnon, Phys. Rev. Lett., v.56, №19, 2052-2055, (1986).
33. R.Böhmer, Current Opinion of Solid State & Material Science, №3, 378-385,(1998).
34. U.Buchenau, M.Prager, N.Nücker et al., Phys. Rev., v.B34, №.8, 5665-5673, (1986).
35. V.K.Malinovsky, A.P.Sokolov, Solid State Commun., v.37, №.9, 751-761, (1986).
36. A.J.Leadbetter, A.I.Apling, J. Non-Cryst. Solids, v.15, №1-2, 250-268, (1974).
37. J.P.DeNeufville, S.C.Moss, S.R.Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids, v.13, 2, 191-203, (1973).
38. L.E.Busse, Phys. Rev., B29, №6, 3639-3651, (1984).
39. Д.С.Сандитов, Г.В.Козлов, Б.Д.Сандитов, Физика и химия стекла, т.22, №6, 683-693, (1996).
40. S.R.Elliott, Phys. Rev. Lett., v.67, 711-714, (1991).
41. J.P.Phillips, J. Non-Cryst. Solids, v.34, №2, 153-181, (1979).
42. J.P.Phillips, J. Non-Cryst. Solids, v.43, №1, 37-77, (1981).
43. J.P. Phillips, M.F.Thorpe, Sol. State Commun., v.53, №8, 699-702, (1985).
44. M.F.Thorpe, J. Non-Cryst. Solids, v.57, №3, 355-370, (1983).
45. A.Huerta, G.G.Naumis, Phys. Rev., v.B66, 184204 (2002).
46. K.Tanaka, Phys. Rev., v.B39, №2, 1270-1279, (1989).
47. S.Mamedov, D.G.Georgiev, Qu Tao and P.Booldchand, J. Phys.: Condensed Matter., v.15, S2397-S2411, (2003).
48. X.W.Feng, W.J.Bresser, P.Booldchand, Phys. Rev. Lett., v.78, 4422-4425, (1997).
49. P.Booldchand, D.G.Georgiev, B.Goodman, J. Optoelectr. Adv. Mater., v.3, №3, 703-720, (2001).
50. D.J.Jacobs, L.A.Kuhn, M.F.Thorpe, in: Rigidity theory and applications, M.F.Thorpe and P.M.Duxbury, Eds., New York: Kluwer Academic, Plenum Press, (1999).
51. Fei Wang, P.Booldchand, in: Non-Crystalline Materials for Optoelectronics, vol.1, G.Lucovsky, M.Popescu, Eds., Bucharest: INOE Publishing House, 15-42, (2002).
52. T.Mowrer, G. Lucovsky, L.S.Sremaniak, J.L.Written, J. Non-Cryst. Solids, v.338-340, 543-547, (2004).
53. I.Zitkovsky, P.Booldchand, J. Non-Cryst. Solids, v.114, 70-72, (1989).
54. D.G.Georgiev, P.Booldchand, Phil. Mag., v.83, №4, 2941-2953, (2003).
55. M.Frumar, Z.Cernosek, B.Frumarova, T.Wagner, J. Optoelectr. Adv. Mater., v.3, №2, 177-188, (2001).
56. Н.Фритzsche, Физика и техника полупроводников, т.38, №8, 952-957, (1998).
57. М.Л.Трунов, Письма в ЖТФ, т.30, в.20, 49-54, (2004).
58. A.V.Stronski, Semicond. Phys., Quant. Electron. & Optoelectr., v.4, №2, 111-117, (2001).
59. A.Kolobov, K.Tanaka, in: Handbook of Adv. Electronic & Photon.Materials and Devices, v.5. , ed. by H.S.Nalwa, San Diego: Academ. Press, (2001).
60. Н. Jain, J. Optoelectr. Adv. Mater., v.5, №1, 5-22, (2003).
61. В.М.Крышеник, О.В.Лукша, В.П.Иваницкий и др., Квантовая электроника (Киев), в.36, 45-50, (1989).
62. О.В.Лукша, В.М.Крышеник, М.Л.Трунов, В.П.Иваницкий, Материалы оптоэлектроники. Респ. межвед. научно-техн. сборн., вып.1, Киев: Техника, 49-63, (1992).

63. В.М.Кришеник, Наук. Вісн. Ужгородського ун-ту. Сер. Фізика, №9, 110-120, (2001).
64. V.M.Kryshenik, V.I.Mikla, Mater. Sci. Eng., v.B100, 292-296, (2003).
65. V.I.Mikla, V.M.Kryshenik, J. Non-Cryst. Solids, v.330, 33-38, (2003).
66. С.А.Колинько, В.М.Крышеник, О.В.Лукша и др., Мат. конф. "Некристаллические полупроводники-89", Ужгород, 240-242, (1989).
67. М.И.Марьян. Сб. докл. межд. научно-практ. семин. "Функциональные покрытия на стеклах", Харьков: НИЦ ХФТИ "Константа", 51-55, (2003).
68. S.N.Yannopoulos, Phys. Rev. B, v.68, 064206, (2003).
69. В.І.Мікла, В.М.Кришеник, Укр. фіз. журн., т.49, №8,787-792, (2004).
70. В.М.Кришеник, В.І.Мікла, І.П.Михалько, Наук. Вісн. Ужгородського ун-ту, Сер. Фізика, №11, 106-110, (2002).

NANOINHOMOGENEITY AS THE SPECIFIC MANIFESTATION OF ORGANIZED STRUCTURE IN AMORPHOUS CHALCOGENIDES

V.M. Kryshenik

Institute for Solid State Physics & Chemistry, Uzhgorod National University, Voloshina
Str.54, 88000 Uzhgorod, Ukraine

Controversial view on the structural nanoinhomogeneity of the amorphous chalcogenides developed within the past several years is briefly reviewed. Nanoinhomogeneity is regarded as the manifestation of the organized (self-organized) structure of amorphous materials and the dominant factor in its physical properties.