

05; 07

© 1992

СВЕРХСТРУКТУРА В ОПТИЧЕСКИ
АНИЗОТРОПНОМ СТЕКЛЕ $As_2S_3 < In >$ Т.Ф. М а з е ц, Э.А. С м о р г о н с к а я,
В.К. Т и х о м и р о в, Н.Н. Ф а л е е в

В работе [1] сообщалось об обнаружении естественной стабильной оптической анизотропии в стеклообразном As_2S_3 , легированном In . По внешним признакам исследованный сплав обладал типичными свойствами стеклообразного состояния (раковистый излом, высокая прозрачность, интервал размягчения). Разумно было предположить, что явление оптической анизотропии, необычное для макроизотропных сред, связано с ориентированными анизотропными элементами структуры.

Структура стеклообразных материалов (в частности, $g-As_2S_3$) в настоящее время широко обсуждается в литературе [2-5] в связи с существованием, наряду с ближним порядком, так называемого среднего порядка в масштабах длин, в несколько раз превышающих расстояния между ближайшими атомами. Под средним порядком обычно подразумевается наличие структурных единиц характерного размера d , коррелированно упакованных и образующих кластеры, размеры которых соответствуют длине корреляции L . (В таком кластере d является „квазипериодом“). О существовании среднего порядка свидетельствует первый острый дифракционный максимум (*first sharp diffraction peak - FSDP*), наблюдаемый во многих неупорядоченных конденсированных средах, в том числе и халькогенидных стеклах при рассеянии рентгеновских лучей [3]. Для $g-As_2S_3$ положение *FSDP* и его полуширина дают значения $d_{FSDP} \cong 5 \text{ \AA}$ и $L_{FSDP} \cong 15 \text{ \AA}$ [6, 7].

Ранее происхождение *FSDP* в $g-As_2S_3$ связывалось с межслоевой интерференцией от элементов слоев, характерных для структуры кристаллов As_2S_3 [6]. В последние годы интенсивно обсуждается модель квази-плотной упаковки молекулярных единиц [5], например, в случае $g-As_2S_3$ молекул As_4S_6 [7]. Такая модель хорошо описывает не только положение и форму *FSDP*, но и максимумы при больших углах дифракции, соответствующие ближнему порядку.

Можно было ожидать, что оптическая анизотропия $g-As_2S_3In_{0.05}$ обусловлена либо преимущественной ориентацией структурных единиц или кластеров, присущих исходному стеклу ($g-As_2S_3$), либо появлением новых ориентированных структурных единиц или кластеров. Целью настоящей работы явилось установление корреляции между оптической анизотропией и анизотропной структурой $g-As_2S_3In_{0.05}$ в масштабе среднего порядка.

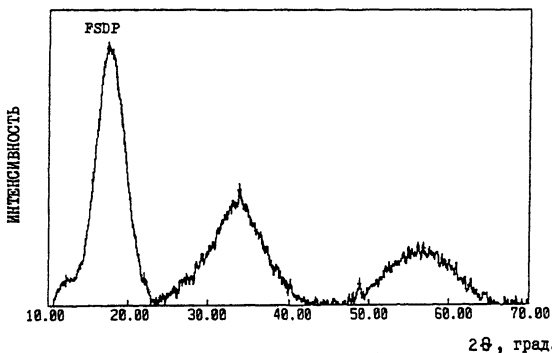


Рис. 1. Угловая зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в области больших углов в $g - As_2S_3In_{0.05}$.

Структурные исследования проводились с помощью рентгеновского анализа в широком интервале значений вектора рассеяния $0.13 \text{ \AA}^{-1} < q < 7.00 \text{ \AA}^{-1}$ ($q = (4\pi \sin \theta) / \lambda$, θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения). Измерение интенсивности рассеяния рентгеновского излучения осуществлялось в геометрии на отражение на установке *RIGAKU D-max RC* с излучением $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Использование в установке вращающегося высокояростного анода с малой расходимостью пучка ($10'$), а также регистрирующей системы с накоплением, обеспечивало высокое соотношение сигнал/шум.

Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластины $g - As_2S_3In_{0.05}$, полученные по технологии, описанной в [1]. На рис. 1 показана зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от угла рассеяния для $g - As_2S_3In_{0.05}$ в области больших углов ($2\theta = 10 - 70^\circ$). Оказалось, что в этом диапазоне углов картина рассеяния в виде совокупности гало с хорошей точностью совпадает с наблюдавшейся ранее для чистого $g - As_2S_3$, включая максимум *FSDP* [2-4]. Этот результат подтверждает сделанное ранее заключение, что при добавках *In* до 1 ат % стеклообразное состояние $g - As_2S_3$ сохраняется. Более того, структура ближнего порядка исходного стекла не претерпевает заметных изменений вплоть до масштабов порядка двух минимальных межатомных расстояний.

На рис. 2 (а, б) представлена угловая зависимость интенсивности рассеяния при средних углах ($2\theta = 1 - 22^\circ$) для $g - As_2S_3In_{0.05}$ для двух азимутальных ориентаций рентгеновского пучка: падающий пучок был ориентирован параллельно (рис. 2, а) и перпендикулярно (рис. 2, б) проекции оптической оси образца на его поверхность. Для сравнения на рис. 2, в показана дифракционная картина для чистого $g - As_2S_3$. Кроме уже упоминавшегося пика *FSDP*, как в $g - As_2S_3In_{0.05}$, так и в $g - As_2S_3$ нам впервые удалось наблюдать новые пики при $2\theta < 10^\circ$. В чистом $g - As_2S_3$

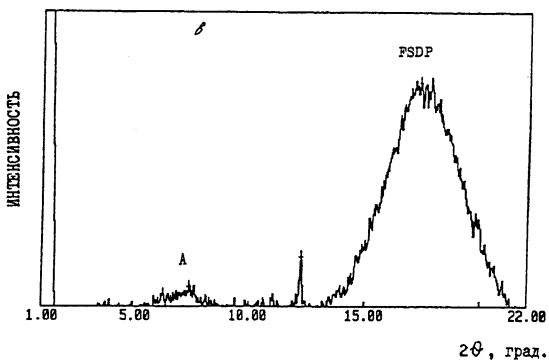
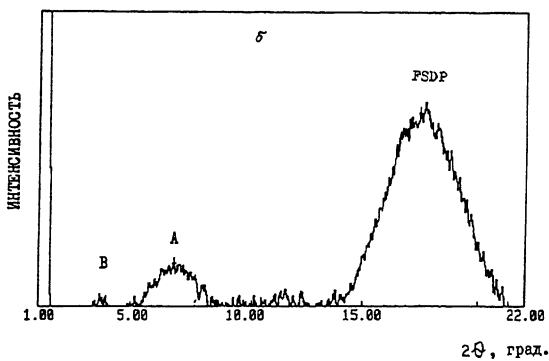
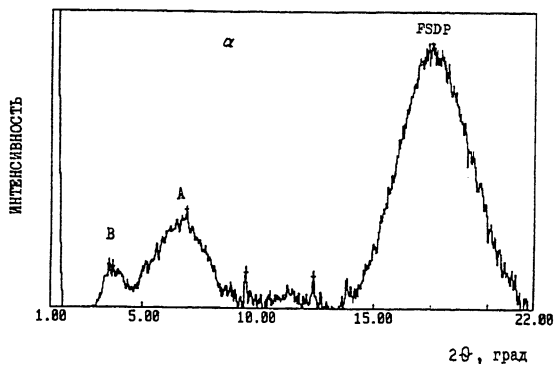


Рис. 2. Угловая зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в области средних углов в $g - As_2S_3In_{0.05}$ (а, б) и $g - As_2S_3$ (в) при параллельной (а) и перпендикулярной (б) ориентациях рентгеновского пучка относительно проекции оптической оси на поверхность образца.

обнаружен слабый пик при $2\theta \approx 7^\circ$ (назовем его пиком А), так что считавшийся до сих пор первым пик $FSDP$ по существу не является первым. Это означает, что в $g-As_2S_3$, наряду со структурными единицами с $d_{FSDP} \approx 5 \text{ \AA}$, присутствуют структурные единицы большего масштаба $d_A \approx 13 \text{ \AA}$.

Эта „сверхструктура“, слабо намечающаяся в чистом $g-As_2S_3$, более ярко проявляется в образцах $g-As_2S_3I_{n0.05}$ в виде более интенсивного пика А ($2\theta \approx 7^\circ$) и нового пика В ($2\theta \approx 4^\circ$). Следует отметить, что различие в величине сигнала в эксперименте (рис. 2, а, б, в) зависело от размеров образца в направлении распространения рентгеновской волны. С учетом этого обстоятельства оказалось, что интенсивность пика $FSDP$ практически не зависит от азимутальной ориентации пучка. В то же время зависимость интенсивности пиков А и В от азимутальной ориентации пучка проявляется весьма отчетливо: отношения $I_{\parallel}(A)/I_{\perp}(A) \approx 1.7$ и $I_{\parallel}(A)/I_{\perp}(B) \approx 3.3$. Положение же пиков А и В не зависит от ориентации пучка и соответствует характерным размерам („квазипериодом“) $d_A \approx 13 \text{ \AA}$ и $d_B = 23 \text{ \AA}$.

При интерпретации полученных данных мы основываемся на предположении, что наблюдаемые пики $FSDP$, А и В не являются вполне независимыми. Иными словами, мы полагаем, что структурные единицы, ответственные за пик $FSDP$ ($d_{FSDP} \approx 5 \text{ \AA}$), образуют кластеры, которые являются структурными единицами, ответственными за пик А ($d_A \approx 13 \text{ \AA}$). В свою очередь кластеры, составленные из этих единиц, являются структурными единицами, ответственными за пик В ($d_B \approx 23 \text{ \AA}$).

Как известно, интенсивность дифракционных пиков существенно возрастает с ростом корреляционной длины L и общего числа соответствующих кластеров. Следовательно, зависимость интенсивности пиков А и В от азимутальной ориентации рентгеновского пучка в $g-As_2S_3I_{n0.05}$ свидетельствует о вытянутой форме кластеров А и В и их преимущественной ориентации в определенном направлении. Если кластер А, согласно нашей гипотезе, есть структурная единица В, то последняя оказывается анизотропной (вытянутой) и преимущественно ориентированной. Возникает вопрос, являются ли анизотропными и ориентированными более мелкие структурные единицы А и $FSDP$. Строго говоря, наши данные не позволяют дать однозначный ответ. Однако можно думать, что анизотропные и ориентированные кластеры скорее всего вырастают из анизотропных и ориентированных структурных единиц. В этом случае, если учесть, что положение пиков А и В не зависит от ориентации рентгеновского пучка, в анизотропию кластеров вносит вклад также различие их внутренней контрастности по электронной плотности в разных направлениях. Подобный подход использовался Эллиоттом для объяснения влияния давления и температуры на пик $FSDP$ в стеклах типа AX_2 [5].

Рассмотренный механизм формирования кластеров напоминает образование фрактальной структуры. В случае роста анизотропных фракталов известно, что степень их „геометрической“ анизотропии

растет с ростом размеров фракталов [8]. Сходное явление имеет место в $g - As_2S_3In_{0.05}$, где с увеличением q^{-1} растет отношение интенсивностей в соответствующих пиках: $I_{||}(B)/I_{\perp}(B) > I_{||}(A)/I_{\perp}(A)$. В этой связи можно предполагать, что структурные единицы минимальных размеров ($FSDP$) слабо анизотропны и являются затравкой для роста более анизотропных структурных единиц большего размера.

Совпадение положения пиков $FSDP$ и А в $g - As_2S_3In_{0.05}$ с соответствующими пиками в $g - As_2S_3$ свидетельствует о том, что сверхструктура фрактального типа существует уже в чистом $g - As_2S_3$, причем она основывается на аналогичных структурных единицах, но в отличие от $g - As_2S_3In_{0.05}$, эта сверхструктура макроскопически изотропна вследствие хаотической ориентации кластеров. По этой же причине интенсивность пика А в чистом $g - As_2S_3$ ниже, чем в $g - As_2S_3In_{0.05}$, а пик В практически отсутствует. Действительно, пик может наблюдаться при условии, когда на длине корреляции L укладывается несколько квазипериодов d . При случайном расположении структурных единиц любого масштаба с ростом d и L величина L приближается к d и соответствующий пик подавляется. Роль In , с нашей точки зрения, сводится к созданию условий для преимущественной ориентации структурных единиц всех уровней, т.е. росту степени упорядоченности структуры (росту L) в масштабах среднего порядка.

В заключение авторы благодарят Л.П. Мясникову за полезные обсуждения и С.Г. Конникова за поддержку и интерес к работе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Мазец Т.Ф., Смирнова Н.Н., Сморгонская Э.А., Тихомиров В.К. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 13. С. 46-50.
- [2] Phillips J. // J. Non-Crystalline Solids, 1981. V. 43. N 1. P. 37-77.
- [3] Price D.L., Moss S.C., Meyers R. // J. Physics C: Cond Matter. 1989. V. 1. N 5. P. 1005-1008.
- [4] Cervinca L. // J. Non-Crystalline Solids. 1987. V. 97-98. P. 207-212.
- [5] Elliot S.R. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 711-714.
- [6] Вайполин А.А., Порай-Кошиц Е.Ф. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 2. С. 683-687.
- [7] Apling A.J., Leadbetter A.J., Wright A.C. // J. Non-Crystalline Solids. 1977. V. 23. P. 369-384.

[8] Томпсон Б., Росси Дж., Болл Р.,
Бреди Р. Рост анизотропных ограниченных диффузи-
ей кластеров. Фракталы в физике. М.: Мир. С. 330-
336.

Поступило в Редакцию
3 ноября 1992 г.