

СТРУКТУРНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ $\text{CdGeAs}_2 - \text{Fe}$

В.Д.Окунев, З.А.Самойленко

*Донецкий физико-технический институт АН УССР
340003, Донецк*

Поступила в редакцию 24 октября 1990 г.

После переработки 6 декабря 1990 г.

Изучено поведение Fe в стеклообразном CdGeAs_2 . Обнаружено новое явление, названное структурными резонансами и заключающееся в резких, немонотонных изменениях структуры и физических свойств аморфных сплавов, в том числе и гигантских (в 1,5-2 раза) изменениях плотности вещества при критических значениях концентрации Fe.

Кластерная структура аморфных полупроводников, возникающая в результате ее самоорганизации под влиянием сил химической связи, определяет устойчивость этого класса материалов к внешним воздействиям и оказывает решающее влияние

на эффективность их легирования¹⁻⁴. Изученные нами особенности кластерных превращений в материалах различного состава позволяют предположить, что при легировании аморфных веществ, кроме образования примесных кластеров^{1,4}, возможны также и структурные фазовые переходы, имеющие характер своеобразных "резонансов" - заметных реакций системы на малые изменения состава. Природа структурных резонансов связана с возможностью возникновения вместо гетерофазных структур равновесных или метастабильных соединений стехиометрического состава при критических соотношениях между концентрациями компонентов аморфного сплава, которые, вероятно, можно предсказать по положению особых точек на соответствующих диаграммах состояния, если последние имеются.

Наличие таких резонансов нами было обнаружено при исследовании влияния концентрации Fe на структуру, плотность, электропроводность и рентгеновские эмиссионные спектры аморфных пленок $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Fe}_x$. Пленки толщиной 2-7 мкм были получены методом совместного распыления мишней в атмосфере аргона⁵.

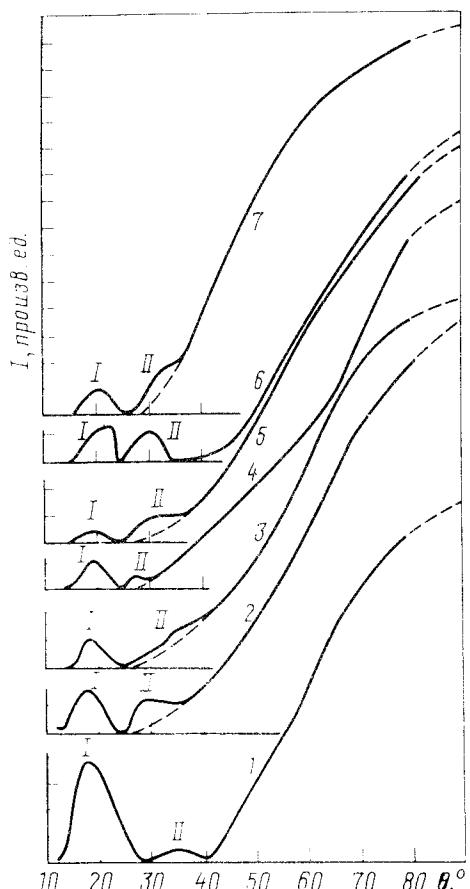


Рис.1

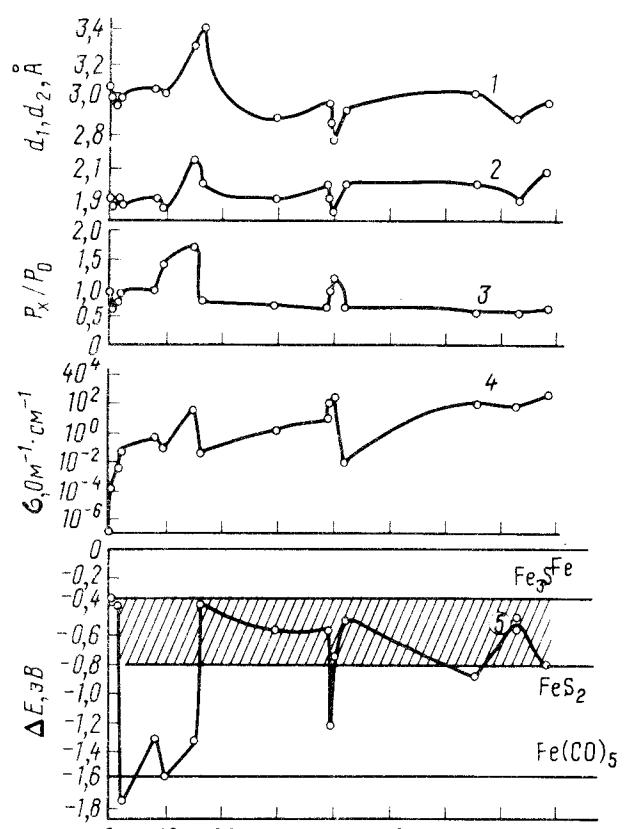


Рис.2

Рис. 1. Дифракционные картины пленок $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Fe}_x$ в Fe-излучении: $x, \%$: 1 - 0; 2 - 9,4; 3 - 15,0; 4 - 38,8; 5 - 39,2; 6 - 40,3; 7 - 42,1

Рис. 2. Зависимость параметров образцов от концентрации Fe. p_0 - плотность нелегированных пленок

На рентгенограммах пленок выявляются два диффузных максимума - гало I и II, обусловленные, в основном, когерентным рассеянием рентгеновского излучения кластерами двух типов с кристаллоподобной упаковкой атомов¹, и фон, увеличивающийся с ростом угла дифракции и возникающий за счет некогерентного рассеяния излучения межклusterной средой с неупорядоченно расположеннымми атомами (рис.1). Структура пленок претерпевает существенные изменения с увеличением концентрации Fe. При этом, как видно из рис.1, наблюдаются изменения формы, положения и интегральных интенсивностей гало I_1 и I_2 . Зависимости $I_1(x)$, $I_2(x)$ являются немонотонными. Соотношение $I_2/I_1 \approx 0,05$ при $x = 0$ и увеличивается в десятки раз в сплавах, содержащих Fe. Зависимости средних межплоскостных расстояний в кластерах $d(x)$ (кривые 1, 2 на рис.2), рассчитанных по положениям гало на дебаеграммах, также свидетельствуют о значительных изменениях структуры пленок. Результаты измерений плотности и электропроводности ($T = 300$ K) пленок (кривые 3, 4) хорошо согласуются с изменениями структуры.

Наибольший интерес на рис.2 представляют следующие области концентраций Fe: $0 < x < 5$ (0 - 0,9 вес.%Fe); $8 < x < 17$ (1,4 - 3,2 вес.%Fe) и $39 < x < 42$ (9,6 - 10,8 вес.%Fe). В этих областях значительные изменения всех параметров образцов, стимулированные небольшими изменениями концентрации

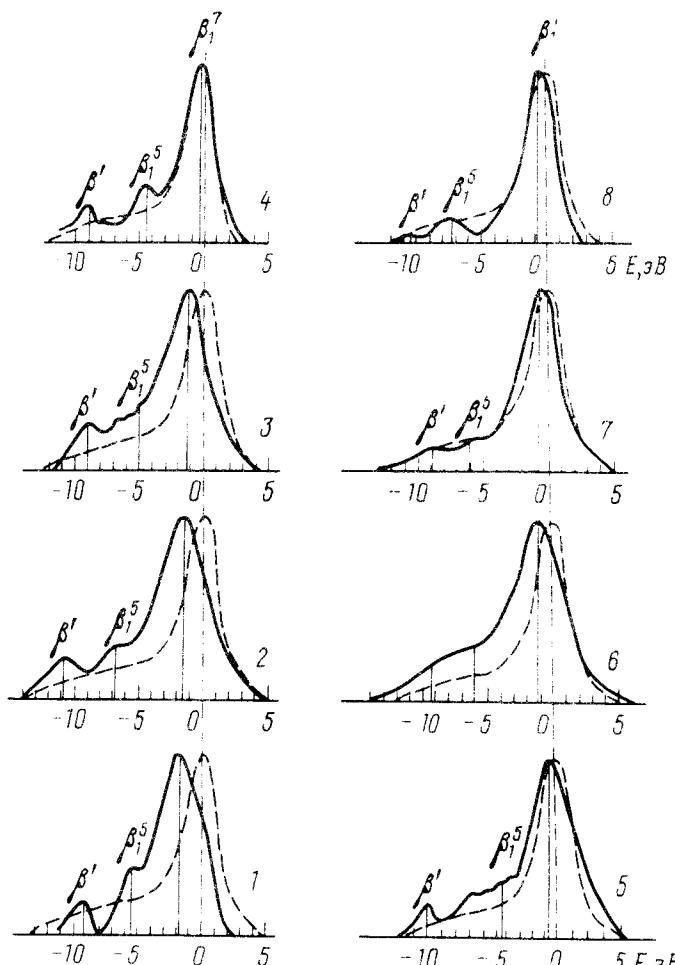


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные спектры пленок: $x, \%$: 1 - 8,1; 2 - 9,4; 3 - 15,0; 4 - 16,5; 5 - 38,8; 6 - 39,2; 7 - 40,3; 8 - 42,1. Пунктирные кривые - спектры металлического Fe

Fe, обусловлены коренными изменениями характера межатомных взаимодействий. Прямым подтверждением этого являются результаты исследования рентгеновских эмиссионных спектров Fe K_{β_1} . Спектры для двух концентрационных интервалов приведены на рис. 3. Линия Fe K_{β_1} представляет собой триплет Fe $K_{\beta' \beta_1^5 \beta_1^7}$ ⁶⁻⁸. Энергетическое положение β' относительно β_1^7 определяется 3p–3d–, а β_1^5 – 3d–3d–кулоновскими взаимодействиями. Пространственная локализация низкоэнергетической и высокоэнергетической групп электронов проявляется в обособлении соответствующих мультиплетов β_1^5 и β' . С усилением обменных взаимодействий при образовании ковалентных связей атомов Fe с атомами основного вещества в области критических концентраций ослабляется обособление мультиплетов β_1^5 при $x = 15$ или β' и β_1^5 при $x = 39 - 40$. Изменение характера взаимодействия атомов Fe с атомами основного вещества отчетливо видно и по сдвигу линии β_1^7 относительно ее положения в образце металлического железа, отмеченного пунктирными кривыми на рис.3. Во всех случаях линия смещается в длинноволновую сторону, что свидетельствует о понижении энергии валентной полосы при переходе от металла к соединению вследствие резкого увеличения обменного взаимодействия из-за локализации валентных электронов в некоторых преимущественных направлениях⁸. Величина смещения ΔE , определяющаяся энергией связи атомов Fe со своим ближайшим окружением, то резко увеличивается до $-1,25 \div 1,75$ эВ при структурных резонансах, то возвращается в область наиболее часто встречающихся значений $\Delta E = -0,4 \div 0,8$ эВ (кривая 5 на рис.2). $\Delta E = -0,4 \div 0,8$ эВ соответствует соединениям с ковалентными связями типа Fe₃S, Fe₃Si, FeS₂ с упорядочением атомов в соответствующих плоскостях^{6,9}. Очень сильные длинноволновые смещения, порядка $-1,5$ эВ, линии Fe $K_{\beta_1}^7$ характерны для более сложных соединений с ковалентной связью типа пентакарбонила железа Fe(CO)₅ с упорядоченным расположением CO-групп вокруг атомов Fe в виде тригональной бипирамиды⁹.

Существенные изменения формы линии Fe K_{β_1} , ее значительные энергетические сдвиги, гигантские изменения плотности (в 1,5 - 2 раза), значений d_1 и d_2 (от 8 до 18%) и электропроводности (на 3 - 5 порядков) свидетельствуют о формировании новых структурных состояний вещества при концентрациях Fe, соответствующих структурным резонансам. Эти новые состояния с более совершенной структурой (об этом свидетельствуют максимумы интенсивностей когерентного рассеяния $I_1(x)$ и $I_2(x)$), сверхплотной упаковкой атомов и высокой электропроводностью, являющейся следствием перестройки электронного спектра, существуют в узких интервалах изменения концентрации Fe. Не исключено, что при структурных резонансах происходит объемное упорядочение атомов исходного вещества вокруг атомов Fe, как это, например, имеет место в Fe(CO)₅.

Литература

1. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Письма в ЖЭТФ, 1986, 43, 24.
2. Окунев В.Д., Нафомов И.Н. Самойленко З.А. ФТГ, 1988, 30, 1344.
3. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Письма в ЖТФ, 1988, 14, 1621.
4. Окунев В.Д., Самойленко З.А. ФТГ, 1989, 13, 257.
5. Окунев В.Д., Юров А.Г. Письма в ЖТФ, 1979, 5, 161.
6. Нарбутт К.И. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, 40, 355.
7. Демехин В.Ф., Лемешко Г.Ф., Шуваев А.Т. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, 38, 587.
8. Шуваев А.Т. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1961, 25, 986.
9. Реми Г. Курс неорганической химии, Т.2., М.: Мир, 1966.