

Письма в ЖЭТФ, том 20, вып. 2, стр. 132 – 134

20 июля 1974 г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРА
НА ЯДРАХ ^{125}Te , ^{127}I И ^{129}I ($^{129\text{M}}\text{Te}$)
ВЛИЯНИЯ ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ – СТЕКЛО
НА ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

П.П. Серегин, Ю.В. Крыльников, Ф.С. Насрединов,

Л.Н. Васильев, М.А. Сагатов, Э.Ю. Тураев

Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что для соединений, которые получаются в стеклообразном состоянии в режиме жесткой закалки, переход кристалл – стекло сопровождается изменением локальной структуры.

Переход кристалл – стекло сопровождается изменением многих физических свойств полупроводников. Считается, что основная причина этих изменений заключается в исчезновении дальнего порядка при аморфизации, но не исключено, что указанный переход может сопровождаться перестройкой ближнего порядка. Несмотря на важность исследования влияния перехода кристалл – стекло на локальную структуру полупроводниковых соединений, число работ в этом направлении невелико. В основном это связано с трудностями экспериментального характера.

Параметры мессбауэровских спектров чувствительны в основном к ближнему окружению исследуемых атомов и поэтому является очевидной перспективность мессбауэровской спектроскопии для изучения структуры неупорядоченных систем. В настоящей работе излагаются результаты мессбауэровского исследования влияния перехода кристалл – стекло на локальное окружение атомов ^{125}Te , ^{127}I и ^{129}I ($^{129\text{M}}\text{Te}$) в полупроводниковых соединениях As_2Te_3 , $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$, AsSI и AsSeI .

Соединения синтезировались сплавлением исходных компонент в вакуумированных кварцевых ампулах. Стеклообразные образцы получались закалкой расплавов в ледяную воду (в случае As_2Te_3 – выливанием расплава на металлическую плиту), а кристаллические – длительным отжигом стеклообразных сплавов.

Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре электродинамического типа. Источниками служили в случае ^{125}Te и ^{127}I – $\text{ZnTe}^{125\text{M}}$ и $\text{ZnTe}^{127\text{M}}$, соответственно, а в случае ^{129}I ($^{129\text{M}\text{Te}}$) – изучаемые соединения (они синтезировались с использованием радиоактивного $^{129\text{M}\text{Te}}$). Поглотителями служили в случае ^{125}Te и ^{127}I – исследуемые образцы (толщиной 3 $\text{мк}\cdot\text{см}^{-2}$ по ^{125}Te и 20 $\text{мк}\cdot\text{см}^{-2}$ по ^{127}I), а в случае ^{129}I ($^{129\text{M}\text{Te}}$) – Kl^{129} (толщиной 15 $\text{мк}\cdot\text{см}^{-2}$ по ^{129}I). Спектры ^{125}Te и ^{129}I ($^{129\text{M}\text{Te}}$) снимались при 80° К, а ^{127}I – при 4,2° К. Результаты обработки экспериментальных спектров приведены в таблице.

Соединение	Состояние	$\delta(\text{ZnTe}) e^2 qQ$		$\delta(\text{ZnTe}) e^2 qQ$		$\delta(\text{Kl}) e^2 qQ$	
		^{125}Te	^{127}I	^{125}Te	^{127}I	^{129}I	
As_2Te_3	кристалл	0,10	3,00	–	–	1,10	7,2
As_2Te_3	стекло	-0,50	7,50	–	–	1,10	36,0
$\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$	кристалл	0,00	4,00	-1,35	22,6	1,50	10,6
$\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$	стекло	0,30	8,60	-1,50	34,4	1,60	26,6
AsSI	кристалл	–	–	-1,20	43,5	–	–
AsSI	стекло	–	–	-1,30	45,0	–	–
AsSeI	кристалл	–	–	-1,25	42,6	–	–
AsSeI	стекло	–	–	-1,40	43,9	–	–

При мечани е: δ – изомерный сдвиг, мк/сек ; $e^2 qQ$ – постоянная квадрупольного взаимодействия, мк/сек (Q -квадрупольный момент возбужденного ядра, q – главное значение тензора градиента электрического поля). Погрешность в измерениях $\delta \pm 0,25 \text{ мк/сек}$ и $e^2 qQ \pm 0,50 \text{ мк/сек}$.

Если переход кристалл – стекло сопровождается изменением ближнего порядка, то следовало ожидать изменения в тонкой структуре мессбауэровских спектров. Действительно, такие изменения наблюдались в случае As_2Te_3 и $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ – для кристаллических сплавов мессбауэровские спектры представляли собой слабо разрешенные квадрупольные мультиплеты, тогда как их перевод в стеклообразное состояние сопровождается резким увеличением квадрупольного расщепления. Имеется полное согласие по всем трем мессбауэровским изотопам (см. таблицу). Таким образом, можно сделать вывод, что переход кристалл – стекло в As_2Te_3 и $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ сопровождается коренной перестройкой локальной структуры атомов теллура и иода – происходит уменьшение локальных координационных чисел.

Иная картина наблюдается в случае соединений AsSI и AsSeI – стеклообразные и кристаллические сплавы характеризуются близкими величинами квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров (см. таблицу). На основании этого можно сделать вывод, что для двух последних соединений переход из кристаллического в стеклообразное состояние не сопровождается изменением ближнего порядка.

Следует отметить, что изменение локального окружения при переходе кристалл — стекло в As_2Te_3 и $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ не следует рассматривать как аномальное явление. В работах Регеля с сотрудниками [1] показано, что и для классических полупроводников (кремний, германий, соединения Al^3B^5) переход кристалл — жидкость сопровождается изменением ближнего порядка.

Соединения, для которых наблюдается изменение локальной структуры при переходе кристалл — стекло получаются в стеклообразном состоянии только в режиме жесткой закалки. Для этих же соединений наблюдается и резкое изменение параметров электропроводности при переходе кристалл — стекло. Это также согласуется с результатами Регеля с сотрудниками [1], которые продемонстрировали корреляцию между изменениями в параметрах электропроводности и изменением локальной структуры при переходе кристалл — жидкость. Однако существует и отличие между двумя указанными переходами — если для перехода кристалл — жидкость симметрия окружения атомов повышается (повышается локальное координационное число), то для перехода кристалл — стекло наблюдается обратная картина (локальное координационное число уменьшается). Кроме того, если при переходе кристалл — жидкость изменяется ближний порядок, то исчезает и полупроводниковый характер проводимости. В случае же перехода кристалл — стекло даже при изменении ближнего порядка полупроводниковый характер проводимости сохраняется.

Причина, в которой следует искать объяснение факта изменения локальной структуры при переходе кристалл — стекло в As_2Te_3 и $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ заключается, по-видимому, в различии строения жидкости и кристалла соответствующих соединений. Металлизация химических связей в As_2Te_3 и ему подобных соединениях приводит к тому, что при переходе жидкость — твердое тело происходит быстрая перестройка структуры жидкости в структуру кристалла и только резкая закалка сохраняет структуру жидкости, т.е. образуется неупорядоченная структурная сетка стекла.

В заключение отметим, что обнаруженное нами изменение локальной структуры соединений As_2Te_3 и $\text{As}_4\text{Te}_5\text{I}_2$ при переходе кристалл — стекло является первым экспериментальным доказательством возможности перестройки при аморфизации не только дальнего, но и ближнего порядка.

Авторы признательны Б.И.Болтаксу за постоянное внимание к работе.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 июня 1974 г.

Литература

- [1] А.Р.Регель. Сб. Строение и физические свойства вещества в жидкком состоянии, Киев, 1954 г., стр. 117.