

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В ПЛЕНКАХ СОЕДИНЕНИЙ $Yb_{1-x}Sm_xAs_4S_7$

Э.Ш. ГАДЖИЕВ, А.И. МАДАДЗАДЕ, Д.И. ИСМАИЛОВ

Институт Физики

Национальной Академии Наук Азербайджана

AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33

Методом электронографии получена кривая интенсивности рассеяния электронов для аморфных пленок $Yb_{1-x}Sm_xAs_4S_7$ в зависимости от угла рассеяния до $S_{max}=100 \text{ nm}^{-1}$. Состав аморфных пленок контролировался по электронограммам от закристаллизовавшихся пленок.

Фурье – синтезом интенсивности построена кривая радиального распределения атомов. Определены средние межатомные расстояния As – S, As – Yb^{2+} и парциальные координационные числа.

Electron scattering intensity curves from amorphous $Yb_{1-x}Sm_xAs_4S_7$ films have been obtained by the transmission electron diffraction (TED) method up to $S_{max}=100 \text{ nm}^{-1}$. Amorphous samples were crystallized and the composition of the products was measured by TED. The atomic radial distribution function has been calculated by the Fourier synthesis of intensities in the TED of amorphous $Yb_{1-x}Sm_xAs_4S_7$ films. The interatomic average distances of As – S and As – Yb^{2+} and partial coordination numbers have been estimated in these films.

Аморфные полупроводники, содержащие халькогенидные стекла и редкоземельные элементы в последние годы находят широкое применение в электронной технике. Применение аморфных полупроводников для создания электронных приборов, а также прогнозирование их работы возможно лишь при полном понимании процессов, протекающих в этих веществах, для чего необходимо знание структуры ближнего порядка, которая определяет все их полупроводниковые свойства.

В данной работе приведено исследование ближнего порядка в аморфных пленках $YbAs_4S_7$ легированных Sm. Дозированное содержание примеси Sm в соединениях $YbAs_4S_7$ составляло 0,2 ат. %. Методом радиального распределения атомов определены структуры вышеуказанных аморфных соединений в пленках толщиной 30 – 40 нм. Кривые радиального распределения атомов (КРПА) для аморфных соединений построены нами на основе известной формулы [1]:

$$4\pi r^2 \sum_i \sum_j c_i k_i \rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho_o \left(\sum_i c_i k_i \right)^2 + \frac{2r}{\pi} \alpha \int_0^s [\alpha(s) - 1] \sin sr ds \tag{1}$$

здесь $\rho_{ij}(r)$ – парциальная функция радиального распределения атомной плотности атомов j – го сорта вокруг атомов i – го, α – нормирующий множитель, $\alpha(s)$ – структурный фактор, $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$, где, θ – угол рассеяния. Коэффициенты “с” в (1) учитывают относительное содержание атомов элементов, входящих в химическую формулу исследуемого соединения. Относительные рассеивающие способности атомов каждого химического элемента “k” определялись по формуле:

$$k_i = \frac{k_i(s)}{\sqrt{\sum_{i=1}^3 c_i f_i^2(s)}} \tag{2}$$

где, $f_i(s)$ – атомный фактор рассеяния i – го элемента. Средняя атомная ρ_o исследуемых аморфных пленок вычислена нами по формуле:

$$\rho_o = \frac{\rho N_A}{\sum_i c_i A_i} \tag{3}$$

где, ρ – плотность кристаллического вещества в г/см^3 , A – атомные массы элементов, входящих в химическую формулу, N_A – число Авогадро, равное $6 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Нормирующий множитель “ α ” для перехода от относительных единиц интенсивности к абсолютным, определен нами по средней атомной плотности. После определения формирующего множителя и построения интерференционной функции, рассчитывалась КРПА, из которой определялись межатомные расстояния. Парциальные координационные числа определялись, исходя из формулы:

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 c_i k_i k_j n_{ij} = Q_1 \tag{4}$$

где, n_{ij} – число атомов сорта “j” вокруг одного атома сорта “i” ($i=1 \div 3, j=1 \div 3, c, k, i$ и j – описаны выше). Индексами “1” обозначены атомы Yb, “2” – As, “3” – S.

Аморфные пленки $Yb_{1-x}Sm_xAs_4S_7$ были получены при испарении монокристаллического $Yb_{1-x}Sm_xAs_4S_7$, на подложки NaCl, находящиеся при комнатной температуре. Их кристаллизация показала идентичность состава аморфных и кристаллических пленок. От этих аморфных пленок были получены интенсивности рассеянного электронного излучения до $S = 4\pi \sin\theta/\lambda = 100 \text{ nm}^{-1}$. Нормирующий множитель α для $Yb_{1-x}Sm_xAs_4S_7$ определенный по средней атомной плотности, оказался равным $\alpha=0,0534$. Средняя атомная плотность ρ_o , вычисленная по (3), равна $\rho_o=0,425 \text{ nm}^{-3}$. Для рассеивающих способностей иттербия, мышьяка и серы получено: $K_{Yb}=2,00$; $K_{As}=1,098$; $K_S=0,625$. На основе полученной экспериментальной интенсивности по формуле (1) была рассчитана и построена КРПА (рис.1). Из КРПА были определены радиусы 1 – ой и 2 – ой координационных сфер, которые равны 0,232 нм и 0,360 нм соответственно. Уменьшение радиусов координационных сфер в $Yb_{1-x}Sm_xAs_4S_7$ по

сравнению с аморфным YbAs_4S_7 связано, по-видимому, с влиянием примесей атомов Sm [2].

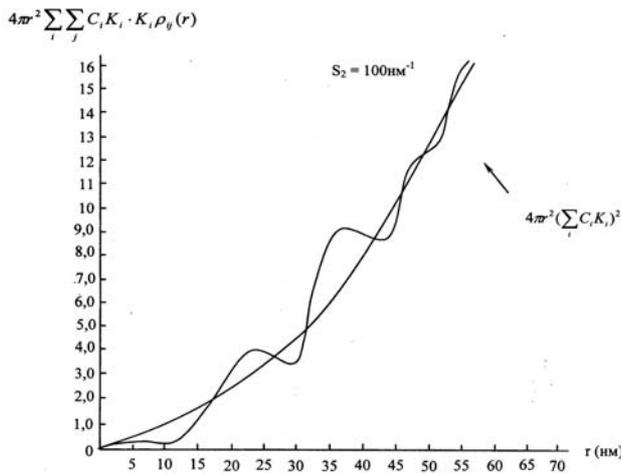


Рис. 1. Кривая радиального распределения атомов $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$.

Первый координационный максимум на КРПА аморфного $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ отражает расстояние As – S (0,232 нм), а атомы мышьяка и серы связаны между собой ковалентной связью. Это следует из того, что сумма

ковалентных радиусов мышьяка и серы равна $r_{\text{As}}^{\text{ков}} + r_{\text{S}}^{\text{ков}} = 0,121 \text{ нм} + 0,117 \text{ нм} = 0,238 \text{ нм}$, что близко к значению радиуса первой координационной сферы. Ионы Yb^{2+} в структуре аморфного $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ находятся во второй координационной сфере атомов мышьяка и являются ближайшими соседями атомов серы. Об этом свидетельствует сумма радиусов первой координационной сферы и иона Yb^{2+} (0,339 нм), что близко к значению радиуса второй координационной сферы. Из площади под первым и вторым координационными максимумами на КРПА аморфного $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ определены парциальные координационные числа в первой и во второй координационной сфере атомов мышьяка в аморфном $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$: $n_{13}=3$, $n_{23}=3$, $n_{32}=2$, $n_{31}=4$, $n_{11}=n_{22}=n_{12}=n_{21}=n_{33}=0$. Согласно найденному нами набору $n_{13}=3$, т.е. около иона Yb^{2+} находятся 3 атома серы. Для атомов серы найдено координационное число 6: $n_{32}+n_{31}=6$ (2 атома As и 4 иона Yb^{2+}), а для атомов As координационное число равно 3 ($n_{23}=3$). Полученное нами координационное число 6 для серы свидетельствует, что при переходе от кристаллического $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{S}_7$ к аморфному, ближний порядок частично сохраняется.

[1]. A. F. Skrishevsky, *Structurniy analiz zhidkosti i amorfnykh tel (Structural Analysis of Liquids and Amorphous Bodies)* (Visshaya Shkola, Moscow, 1982)

[2]. E. G. Efendiyev and E. Sh. Hajiyev. Short – range order parameters in amorphous YbAs_2S_4 and YbAs_4S_7 films. *J. of Non – Crystalline Solids* 163 (1993), p. 29 – 34.

Received: 10.02.2007