

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НОВЫХ АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Yb-As-Te

Э.Г.ЭФЕНДИЕВ

*Институт Физики АН Азербайджана
370143, Баку, пр. Г. Джавида 33*

Методом электронной дифракции с переменной экспозицией построены кривые радиального распределения атомов (КРРА) в аморфных пленках YbAs_4Te_7 и YbAs_2Te_4 . Энергия электронов – 100КэВ. Максимальные значения волновых чисел для YbAs_4Te_7 и YbAs_2Te_4 16Å^{-1} и 12Å^{-1} , соответственно. Установлено, что координационное число иттербия в исследованных соединениях равно 3, межатомные расстояния As-Te находятся в пределах 2,55-2,75Å, а As-Yb – в пределах 3,80-4,30Å.

Полупроводниковые материалы, содержащие в своем составе магнитные ионы, представляют практический интерес в связи с возможностью создания на их основе электронных приборов, управляемых внешним магнитным полем [1-4]. Есть сведения о перспективе использования этих материалов в акустооптике [5]. Аморфные слои, содержащие в своем составе редкоземельные элементы, образуют новый класс аморфных полупроводников [2], поэтому изучение их структуры, кроме чисто прикладного, имеют также самостоятельное научное значение.

Системы Ln-As-X относятся к этому классу материалов, где Ln – РЗЭ, а X- S,Se,Te. В массивном состоянии для них установлено существование соединений YbAs_4X_7 , YbAs_2X_4 и $\text{Yb}_3\text{As}_4\text{X}_9$ и определены сингонии и параметры решетки [6]. Однако, данных о параметрах соединений этих систем в аморфном пленочном состоянии очень мало [3,8,9], поэтому в данной работе поставлена задача получить пленки системы Yb-As-Te в аморфном состоянии и определить структуру их ближнего порядка. Система Yb-As-Te в массивных образцах изучена меньше, чем системы Yb-As-S(Se). На диаграмме состояния системы As_2Te_3 -Yb в области концентраций 17,9-52,0 ат% Yb наблюдается образование перитектического соединения YbAs_4Te_7 , а в области концентраций 23,5-83,0 ат% Yb – перитектического соединения YbAs_2Te_4 [10].

Синтез монокристаллов YbAs_4Te_7 и YbAs_2Te_4 , которые мы использовали для получения пленок, осуществлен методом химической транспортной реакции. Состав монокристаллов контролировался методом химического анализа, монокристалличность проверяли методом микроструктурного анализа и снятием лауэграмм от различных участков образцов [10].

Для получения пленок тройных соединений, содержащих легколетучие компоненты и РЗЭ, нами была использована специальная методика испарения из квазизамкнутого объема, подробно описанная в [11]. Пользуясь этой методикой, испаряя монокристаллические массивные образцы YbAs_4Te_7 и YbAs_2Te_4 , нам удалось получить аморфные пленки этих соединений, о чем свидетельствовали структурные параметры закристаллизовавшихся аморфных пленок.

Основной метод, используемый нами, метод электронной дифракции на прохождении с переменной экспозицией [12]. Энергия электронов была ~ 100КэВ. Это позволило осуществить регистрацию интенсивности до $S_{\text{max}}=16\text{Å}^{-1}$ для YbAs_4Te_7 и $S_{\text{max}}=12\text{Å}^{-1}$ для YbAs_2Te_4 и, тем самым учесть дальнеугловое рассеяние электронов, содер-

жащее ценную информацию о межатомных расстояниях и координационных числах (Рис. 1,2).

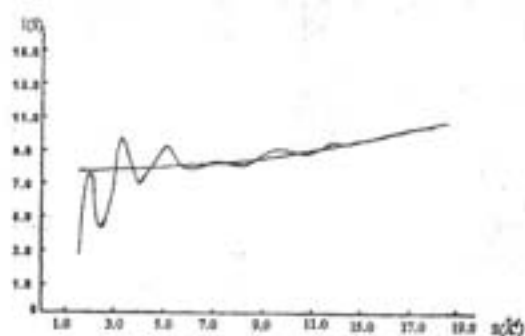


Рис.1

Кривая интенсивности рассеяния электронов в аморфных пленках YbAs_4Te_7

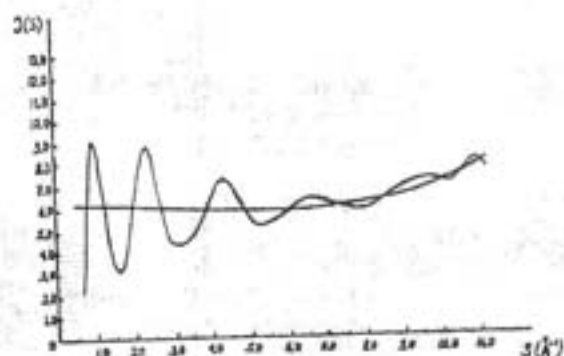


Рис.2

Кривая интенсивности рассеяния электронов в аморфных пленках YbAs_2Te_4

На кривой интенсивности рассеяния электронов в аморфных пленках YbAs_4Te_7 наблюдается 7 максимумов, причем 3 из них ярко выраженные (Рис.1). Максимумы соответствуют следующим значениям S : $S_1=2,03$; $S_2=3,30$; $S_3=5,17$; $S_4=7,14$; $S_5=9,60$; $S_6=11,9$; $S_7=15,2$. Нормировочный коэффициент определялся методом экстраполяции интерференционной кривой: $\alpha=0,143$.

Из кривой радиального распределения атомов в аморфных пленках YbAs_4Te_7 (Рис.3) нами установлено, что расстояние As-Te равно $2,75\text{\AA}$, а расстояние As-Yb равно $4,30\text{\AA}$. Небольшая разница в теоретических и экспериментальных значениях межатомных расстояний может быть связана с погрешностью построения КРРА.

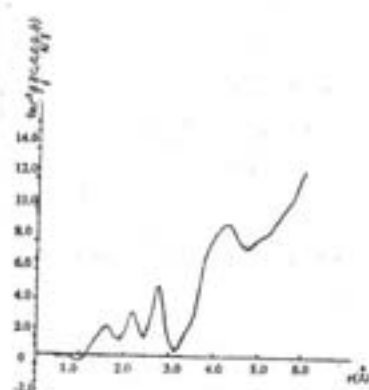


Рис.3

Кривая радиального распределения атомов в аморфных пленках YbAs_4Te_7

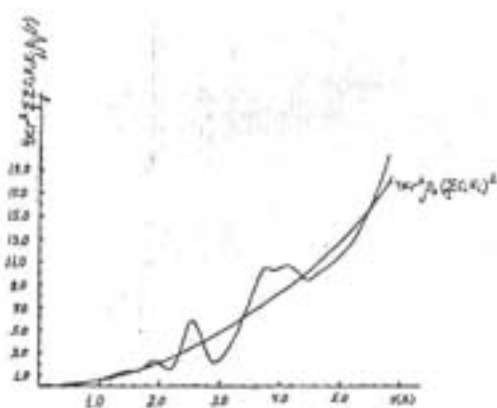


Рис.4

Кривая радиального распределения атомов в аморфных пленках YbAs_2Te_4

При определении парциальных координационных чисел для аморфных пленок YbAs_4Te_7 мы прежде всего исходили из формулы:

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 c_i k_j n_{ij} = Q_i, \quad (1)$$

где n_{ij} – число атомов сорта "j" около одного атома сорта "i", c_i – относительное количество атомов сорта "i" в химической формуле, k_i – эффективная рассеивающая способность атомов сорта "i", Q_i – площадь под первым максимумом на КРРА.

По специально разработанной нами программе было получено 100 наборов парциальных координатных чисел для аморфных пленок YbAs_4Te_7 , для которых вышеуказанная формула выполняется с наибольшей точностью при $Q_1=2,66$. Из полученных 100 наборов, нами рассматривались лишь те наборы, для которых выполняется условие $n_{ij}=0$, если $n_{ji}=0$ и наоборот. Таких наборов из 100 оказалось 13. При выборе истинных парциальных координационных чисел для пленок аморфного YbAs_4Te_7 мы исходили из того, что координационные числа мышьяка и теллура в As_2Te_3 , на основе которого получено соединение YbAs_4Te_7 , следующие: $n_{23}=3$, $n_{32}=2$, индексом 1 обозначен Yb, 2 – As, 3 – Te. Если учесть, что в аморфных пленках атомы иттербия замещают атомы мышьяка, то для координационных чисел YbAs_4Te_7 должны произойти следующие изменения относительно аморфного соединения As_2Te_3 : $n_{23} \rightarrow n_{13}$, $n_{32} \rightarrow n_{31}$, т.е. в аморфном соединении YbAs_4Te_7 : $n_{13}=3$, $n_{31}=2$. Среди вышеуказанных 13 наборов парциальных координационных чисел для аморфных пленок YbAs_4Te_7 этим двум условиям удовлетворяет только один набор, для которого: $n_{11}=0$, $n_{12}=0$, $n_{13}=3$, $n_{22}=0$, $n_{21}=0$, $n_{23}=1$, $n_{33}=0$, $n_{32}=1$, $n_{31}=2$. Окончательно для аморфных пленок YbAs_4Te_7 получаем, что около одного атома Yb имеется только 3 атома Te, других атомов около Yb нет.

На КРРА аморфных пленок YbAs_2Te_4 , построенной по той же самой методике, что и для YbAs_4Te_7 , отчетливо просматриваются 3 максимума при $r_{1\text{max}}=2,55\text{\AA}$, $r_{2\text{max}}=3,80\text{\AA}$, $r_{3\text{max}}=4,15\text{\AA}$ (Рис.4). Первый максимум на КРРА аморфного YbAs_2Te_4 изолированный, а второй и третий можно рассматривать как один раздвоенный, свидетельствующий о разрыхлении атомов во второй координационной сфере аморфного YbAs_2Te_4 .

Первый максимум на КРРА атомов аморфного YbAs_2Te_4 отражает расстояние As-Te. Связь между атомами мышьяка и теллура является, преимущественно, ковалентной. Об этом может свидетельствовать сумма ковалентных радиусов мышьяка и теллура ($2,58\text{\AA}$). Радиус же первой координационной сферы равен $2,55\text{\AA}$, т.е. разрыхление атомов в первой координационной сфере не наблюдается. Небольшая разница в значениях радиуса первой координационной сферы и суммы ковалентных радиусов мышьяка и теллура связана, по-видимому, с влиянием иттербия на связь As-Te. Ионы Yb^{+2} , также как в структуре аморфного YbAs_2Te_4 , как нами было показано ранее [9], находятся во второй координационной сфере атомов мышьяка. Структура аморфного YbAs_2Te_4 является, по-видимому, слоистой, также как структура аморфного As_2Te_3 , а ионы Yb^{+2} в структурной сетке занимают такие же положения, как и атомы мышьяка.

Площадь под первым максимумом на КРРА аморфного YbAs_2Te_4 равна 4,50. Из этого мы исходили для оценки парциальных координационных чисел для аморфного YbAs_2Te_4 . По ранее описанной в данной статье методике нами установлено, что в аморфном YbAs_2Te_4 ион Yb^{+2} окружен тремя атомами теллура.

Таким образом, координационное число иттербия в соединениях системы Yb-As-Te равно 3, причем все три атома являются атомами теллура. Определены межатомные расстояния в аморфных соединениях системы Yb-As-Te. Расстояние As-Te находятся в пределах $2,55-2,75\text{\AA}$, а расстояния As-Yb в пределах $3,80-4,30\text{\AA}$.

1. П.Г.Рустамов, О.М.Алиев, Т.Х.Курбанов, *Тройные халькогениды редкоземельных элементов, Баку, Елм*, (1981) 214.
2. И.В.Золотухин, *Физические свойства аморфных металлических материалов, М. Металлургия* (1986) 176.
3. Э.Г.Эфендиев, А.И.Мамедов, Т.М.Ильясов, П.Г.Рустамов, *Изв. АН СССР, Неорг. Мат.*, **23** (1987) 203.
4. Э.Г.Эфендиев, Т.М.Ильясов, А.И.Мамедов, П.Г.Рустамов, *Изв. АН СССР, Неорг. Мат.*, **24** (1988) 1259.
5. В.И.Балакший, В.Н.Парыгин, Л.Е.Чириков, *Физические основы акустооптики, М. Радио и связь*, (1985) 278.

6. Т.М.Ильясов, *Физико-химические основы синтеза стеклообразных и кристаллических неорганических материалов на основе халькогенидов мышьяка, автореф... докт. хим. наук, Баку, (1992).*
7. E.G.Efendiyev, E.Sh.Hajiyev, *J. Non Cryst. Solids*, **163** (1993) 29.
8. E.G.Efendiyev, E.Sh.Hajiyev, R.A.Alizade, *Book of Abstracts of 11th International Conference of Ternary and Multinary Compounds, Salford, UK, 8-12 Sept., (1997).*
9. Э.Г.Эфендиев, Э.Ш.Гаджиев, Р.Б.Шафизаде, *Тезисы докл. I Всесоюзного симпозиума, Москва, (1991) 38.*
10. Т.М.Ильясов, Л.А.Мамедова, А.А.Мамедова, А.И.Мамедов, *Тематический сб. научных трудов БГУ, Баку, (1987) 133.*
11. Э.Г.Эфендиев, Э.Ш.Гаджиев, Н.Н.Романюк, *Получение аморфных пленок системы As₂S₃-Yb и их кристаллизация, Ин-т Физики АН Азерб., Баку, (1991) 10, (препринт №412).*
12. И.Д.Набитович, Я.И.Стецев, А.М.Андрейко, *Приборы и техника эксперимента, №3 (1976) 211.*

Yb-As-Te SİSTEMİN NAZİK AMORF TƏBƏQƏLƏRİNİN YAXIN NİZAM PARAMETRLƏRİNİN TƏ'YİNİ

E.H.ƏFENDİYEV

Dəyişən ekspozisiyada elektronların difraksiyası usulu ilə YbAs₄Te₇ və YbAs₂Te₄ amorf təbəqələrinin atomların radial paylanma əyrisi (ARPƏ) qurulmuşdur. Elektronların enerjisi 100KeV. YbAs₄Te₇ və YbAs₂Te₄ təbəqələri üçün maksimal dalğa ədədləri, uyğun olaraq, 16Å⁻¹ və 12Å⁻¹-dir. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunmuş birləşmələrdə itterbinin koordinasiya ədədi 3-ə bərabərdir, As-Te atomlar arası məsafələr 2,55-2,75Å sərhəddində, As-Yb üçün 3,80-4,30Å sərhəddindədir.

DETERMINATION of STRUCTURES of NEW AMORPHOUS SEMICONDUCTORS FILMS in Yb-As-Te SYSTEM by ELECTRON DIFFRACTION METHOD

E.G.EFENDIYEV

Electron scattering intensity curves from amorphous YbAs₄Te₇ and YbAs₂Te₄ films have been obtained by electron diffraction method with variable exposition to $S_{max}=16\text{\AA}^{-1}$ and $S_{max}=12\text{\AA}^{-1}$ respectively. Amorphous state of this composition was confirmed by the crystallographic data obtained for crystallized films.

Atom radical distribution curve (ARDC) have been plotted for amorphous YbAs₄Te₇ and YbAs₂Te₄ films. In this films the average distances As-Te and As-Yb have been estimated.