

В. А. Бордовский, А. Б. Жаркой, Р. А. Кастро, А. В. Марченко

ДЕФОРМАЦИЯ ФОНОННОГО СПЕКТРА ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Методом мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах ^{119}Sn показано, что переход селена из кристаллического в стеклообразное состояние сопровождается смещением фононного спектра в низкочастотную область. Аналогичное смещение фононного спектра наблюдается и для селена, диспергированного в пористом стекле. Для примесных атомов ^{119}Sn в галлии, диспергированном в пористом стекле, наблюдалось «ужесточение» фононного спектра.

V. Bordovsky, A. Jarkoi, R. Castro, A. Marchenko

DEFORMATION OF THE PHONON SPECTRUM AT DISPERSION OF VITREOUS AND CRYSTAL MATERIALS

By the method Mossbauer of spectroscopy on impurity atoms ^{119}Sn it is shown that transition of selenium from crystal in a vitreous state is accompanied by the displacement the phonon spectrum in the low-frequency area. A similar displacement of the phonon spectrum is observed for selenium dispersed in porous glass. For impurity atoms ^{119}Sn in gallium, dispersed in porous glass, the "toughening" of the phonon spectrum was observed.

Известно, что диспергирование вещества до размеров ~ 100 А приводит к изменению его физических свойств — таких, как поглощение света или критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c . Одной из причин этих изменений при диспергировании вещества предполагается деформация фононного спектра [1]. Мессбауэровская спектроскопия чувствительна к изменениям фононного спектра [2], и представлялось целесообразным получить информацию об изменениях фононного спектра при диспергировании стеклообразного селена и жидкого галлия в пористом стекле с размерами пор ~ 70 А

Стеклообразный селен, легированный ^{119}Sn (~ 1 ат%), синтезировался сплавлением элементарных веществ в вакуумированных кварцевых ампулах при 1250 К с последующей закалкой расплава на воздухе. Стеклообразное состояние фиксировалось по отсутствию линий на дебаеграммах и раковистому излому. Поликристаллические образцы получали кристаллизацией стекол при 430 К в течение 72 ч в вакууме. Диспергированный селен получали путем вдавливания жидкого селена в пористое стекло с диаметром пор ~ 70 А под давлением ~ 5 кбар.

Сплав олова с галлием готовили растворением металлического ^{119}Sn в жидком галлии (температура плавления эвтектического сплава ~ 293 К). Жидкий сплав помещали между двумя корундовыми пластинками, толщина металлического слоя была $(70 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ м. Для получения диспергированного галлия жидкий сплав вводился в пористое стекло с диаметром пор ~ 70 А под давлением ~ 5 кбар.

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn снимались на спектрометре СМ 2201 с источником $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_2$. Температуру поглотителя контролировали с погрешностью $\pm 0,05$ К. Расчет коэффициентов Мессбауэра/(доля безотдачных гамма-квантов) велся по методике, описанной в работе [2].

Примесные атомы ^{119}Sn в селене. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn в кристаллическом, стеклообразном и мелкодисперсном селене представляли собой одиночные, несколько уширенные линии ($G^{3\text{Kcп}} = 1,15 \pm 0,03$ мм/с) с изомерными сдвигами: $\text{бкр} = 1,70 \pm 0,02$ мм/с, $5^{\text{стеКл}} = 1,75$ мм/с и $5^{\text{Медкодиоп}} = 1,55$ мм/с (рис. 1 а, б).

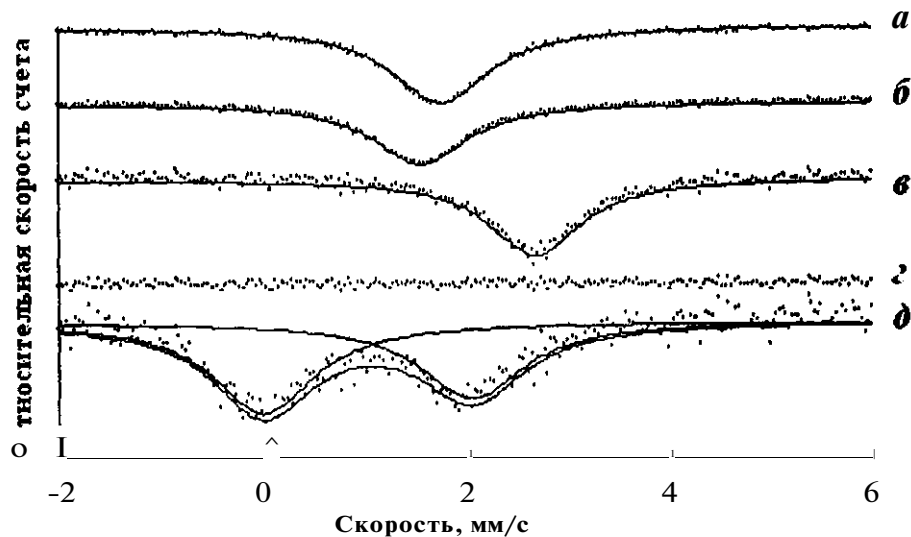


Рис. 1. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn при 80 К: а — в стеклообразном и б — в диспергированном селене, в металлическом галлии при температурах: в — 292,40 К и г — 292,50 К, д — в мелкодисперсном галлии при температуре 298,15 К. Линия при $v = 0$ мм/с соответствует SnO_2 , образующейся при приготовлении мелкодисперсного образца галлия

Температурная зависимость / для ^{119}Sn в трех модификациях селена представлена на рис. 2. Поскольку для селена известен фонный спектр в кристаллическом и стеклообразном состояниях [3], то имелась возможность сравнения мессбауэровских экспериментальных данных с соответствующей теорией для примесных атомов. Величина коэффициента Мессбауэра для тяжелого примесного атома (в пренебрежении изменений силовых постоянных) и в пренебрежении анизотропии/может быть записана в виде [2]

$$f = \exp \left\{ - \frac{E_R(1-\varepsilon)}{\hbar} \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \frac{g(\omega)}{c\omega} \frac{2n(\dot{u}) + 1}{[1 - \varepsilon S(\omega^2)]^2 \left[\frac{1}{2} \pi \varepsilon \omega g(\omega) \right]^2} \right\}, \quad (9)$$

где $\xi = \frac{M-m}{M}$, $n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$, $\psi(\omega^2)$ — функция распределения

квадратов частот матрицы, $\omega_{\text{такс}}$ — предельная частота, $E^R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$ — энергия отдачи для примесного ядра; E^0 — энергия изомерного перехода, M, m — масса атомов матрицы и примеси, $g(\omega)$ — функция распределения частот ω матрицы, которая бралась из работы [3] (нейтронографическое исследование).

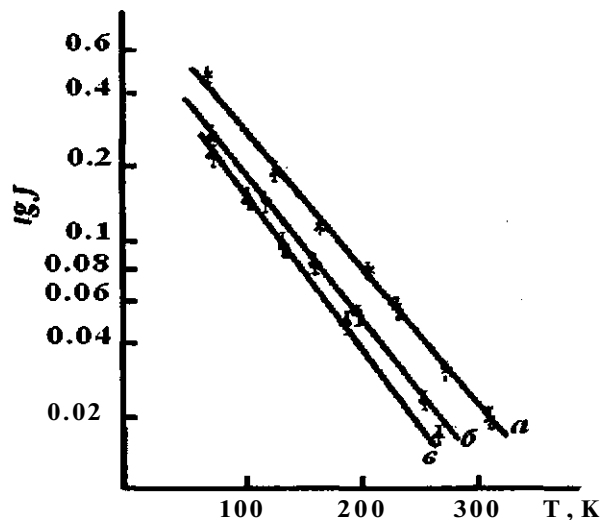


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Мессбауэра/•
 а — для кристаллического, б — для стеклообразного и
 в — для мелкодисперсного селена, легированного ^{119}Sn .
 Сплошные кривые — результат теоретического расчета,
 точки — эксперимент

Здесь следует учесть, что фононные спектры, полученные из нейтронографических исследований, недостаточно хорошо описывают низкочастотную часть, тогда как для расчетов / низкочастотная ветвь дает самый значительный вклад. Для восстановления низкочастотной части фононного спектра селена мы воспользовались дебаевским приближением. Теоретические кривые для кристаллического и стеклообразного селена представлены на рис. 2 и видно, что согласие их с экспериментальными данными вполне удовлетворительное.

Коэффициент Мессбауэра для примесных атомов определяется в общем случае колебательным спектром этих атомов, однако вследствие того, что коэффициент Мессбауэра является интегральной величиной по фононному спектру, он не очень сильно зависит от особенностей фононного спектра и зачастую возможно использование однопараметрического приближения [2]

$$f = \exp \left\{ -\frac{6EB_n}{k\theta} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{Qj} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{\exp(\lambda x) - 1} \right] \right\}, \quad (2)$$

где θ — эффективная дебаевская температура для примесного атома, которая в случае $M/m < 1$ может быть выражена через термодинамическую дебаевскую температуру θ_D

$$\theta = \theta_D \sqrt{\frac{M}{m}}. \quad (3)$$

Оказалось, что для примесных атомов ^{119}Sn в кристаллическом, стеклообразном и мелкодисперсном селене возможно применить однопараметрическое приближение. Значения θ приведены в таблице. В этой же таблице приведено значение θ для кристаллического селена, рассчитанное по формуле (3), и видно, что согласие экспериментального и рассчитанного значений θ — вполне удовлетворительное. Подобного согласия следует ожидать во всех случаях, когда примесный атом колеблется, в основном, в акустических ветвях, т. е. не существенны оптические и локальные колебания. Поэтому измеренные нами значения θ для ^{119}Sn в стеклообразном и мелкодисперсном селене позволяют определить неизвестные для этих модификаций QD . Значения дебаевской температуры определяют низкочастотную часть колебательного спектра атомов матрицы, и, таким образом, эффект Мессбауэра на примесных атомах выступает здесь как метод, дополняющий метод рассеяния медленных нейтронов в недоступной для него низкочастотной области колебаний атомов матрицы.

Дебаевские температуры для примесных атомов ^{119}Sn в селене

Модификация селена	$e, \text{к}$	$\theta_D, \text{К}$	$\theta = \theta_D \sqrt{\frac{M}{m}}, \text{К}$
Кристаллический	119	146	122
Стеклообразный	112	138	
Мелкодисперсный	108	133	
Погрешности	± 3	± 2	

Примесные атомы ^{119}Sn в металлическом галлии. Мессбауэровские спектры сплавов галлий-олово при температурах ниже 292,45 К представляли собой одиночные несколько уширенные линии с параметрами $\delta = 2,68 \text{ мм/с}$, $G = 1,10 \text{ мм/с}$. Изомерный сдвиг спектров практически совпадал с изомерным сдвигом спектра металлического олова (для металлического олова $\delta = 2,70 \text{ мм/с}$ и $G = 1,10 \text{ мм/с}$) Это не явилось неожиданностью, поскольку в твердом состоянии эвтектический сплав галлия с оловом представляет собой двухфазную систему.

На рис. 1, *в*, *г* представлены типичные мессбауэровские спектры при температурах 292,40 и 292,50 К, т. е. вблизи ожидаемой температуры плавления сплава. Видно, что эффект безотдачного поглощения гамма-квантов ядрами ^{119}Sn внезапно исчезает при $(292,45 \pm 0,05)$ К. Эта особенность спектров отражена и на рис 3 *а*, где приведена температурная зависимость площади под нормированными мессбауэровскими спектрами. Характерно, что вплоть до температуры 292,45 площадь под спектрами уменьшалась очень незначительно, что связано со слабой температурной зависимостью коэффициента Мессбауэра. Действительно, поскольку в твердом состоянии поглотитель представлял собой смесь металлических галлия и олова, то мы приняли для него значение $\theta = 142$ К, характерное для β -Sn, и оказалось, что площадь под нормированным мессбауэровским спектром для твердой фазы меняется согласно соотношению (3), а в интервале температур 292,40...292,50 К происходит резкое уменьшение интенсивности спектра до нуля.

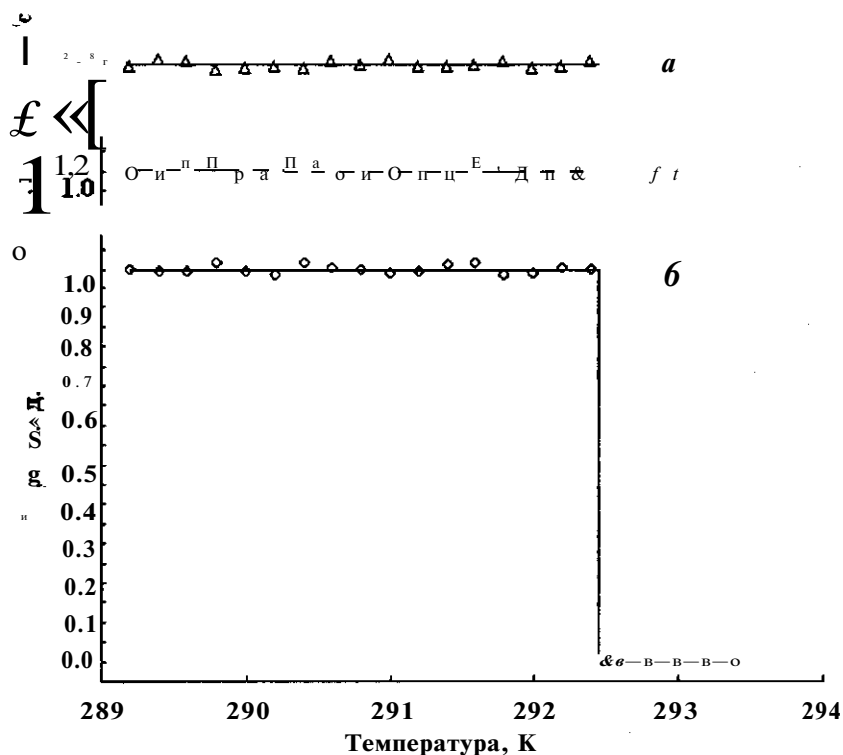


Рис. 3. Температурные зависимости: *а* — изомерного сдвига, *б* — ширины спектральной линии и *в* — площади под нормированным

Согласно полученным данным, изомерные сдвиги спектров сплавов и ширина не зависят от температуры вплоть до момента исчезновения спектра (рис. 3, *б*, *в*). Отсутствие такой зависимости для изомерного сдвига объясняется тем, что вплоть до температуры плавления не происходит заметного растворения олова в твердом галлии.

Диффузионное уширение мессбауэровского спектра может быть оценено по соотношению [2]

$$ДС = \frac{\hbar}{h c} \Delta E^2, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии олова в твердом галлии.

Поскольку при 289-292 К коэффициент диффузии олова в галлии мал ($\sim 10^{-21} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [4]), то не должно наблюдаться диффузионное уширение спектров сплавов, что и было подтверждено на опыте.

Резкое исчезновение спектра ^{119}Sn в сплаве при $292,45 \pm 0,05$ К может быть обусловлено либо аномально резким уменьшением эффективной дебаевской температуры, либо резким возрастанием коэффициента самодиффузии олова при плавлении, либо обеими этими причинами. Резкое уменьшение θ при плавлении, согласно соотношению (3), приведет к падению/ Однако, согласно нейтронографическим исследованиям авторов работы [5], фононные спектры галлия в твердом и жидком состояниях схожи по структуре, особенно в низкочастотной области, которая и определяет дебаевскую температуру. Иными словами, если при плавлении θ и уменьшается, то незначительно, и это не может служить причиной исчезновения спектра при 292,45 К.

Резкое возрастание коэффициента диффузии при плавлении сплава должно привести, согласно соотношению (4), к уширению спектра и, следовательно, — к уменьшению амплитуды эффекта (но не площади под нормированным спектром). Коэффициент диффузии олова в жидком галлии можно оценить либо по значениям коэффициентов диффузии примесей в жидком галлии (обычно эти значения не превышают $10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$), либо по вязкости жидкого галлия ($\sim 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$). В любом случае оказывается, что переход кристалл — расплав в системе галлий—олово сопровождается возрастанием коэффициента диффузии олова и ширина спектра настолько увеличивается ($\Delta G \sim 10^3 - 10^5 \text{ мм/с}$), что экспериментально наблюдать мессбауэровский спектр становится невозможным.

Отметим, что при понижении температуры расплава от 292,55 К эффект безотдачного поглощения гамма-квантов ядрами ^{119}Sn начинает наблюдаться не при 292,45 К, а лишь при 290,75 К. Это, очевидно, связано с переохлаждением жидкого галлия и его расплавов с металлами.

На рис. 3, г представлен мессбауэровский спектр примесных атомов ^{119}Sn в мелкодисперсном галлии при 298,15 К. Мессбауэровские спектры сплавов галлий—олово при температурах ниже 298,15 К представляли собой одиночные, несколько уширенные линии с параметрами $\delta = 2,05 \text{ мм/с}$ и $G = 1,25 \text{ мм/с}$, т. е. изомерный сдвиг спектров диспергированных сплавов существенно отличается от изомерного сдвига спектра металлического олова и весьма близок к изомерному сдвигу серого олова (для серого олова $\delta = 2,00 \text{ мм/с}$ и $G = 0,85 \text{ мм/с}$) Отметим три факта: при

80 К для мелкодисперсного образца наблюдается значительно большая величина эффекта, чем для массивного; температурная зависимость величины эффекта для мелкодисперсного образца оказалась весьма значительной (отношение площадей под спектрами при 80 К и 160 К — порядка 10); для мелкодисперсного образца при 298,15 К (т. е. при температуре выше температуры плавления) величина эффекта отлична от нуля.

Если бы спектр колебаний примесного атома ^{119}Sn полностью воспроизводил спектр галлия, то, используя соотношение (1) и результаты работы [6], можно было бы найти величину/и ее температурную зависимость. Однако в действительности спектр колебаний кристалла с примесью состоит из спектра, эквивалентного спектру идеального кристалла, и дискретных уровней, причем значительная часть энергии дискретных колебаний может быть связана с движением примесного атома. Иными словами, примесный атом может колебаться как в квазинепрерывном спектре, так и в дискретных уровнях. При

$$\frac{m}{M} > 1 - \left[\theta_{\text{max}}^2 \int_0^{\alpha_{\text{max}}} \frac{S(\omega^2) d\omega^2}{\omega^2} \right]^{-1} \quad (5)$$

дискретные частоты отсутствуют и / зависит от свойств матрицы через функцию распределения частот. При $\frac{m}{M} \gg 1$ примесный атом колеблется в области низких частот, так что

$$\sim \exp \left(-\frac{E_R}{\hbar} \sqrt{\left\langle \frac{1}{\omega^2} \right\rangle \frac{1}{|\varepsilon|}} \right). \quad (6)$$

Тот факт, что для массивного галлия при 80 К наблюдалась малая величина эффекта, можно, по-видимому, объяснить смещением плотности, вероятности колебаний примесных атомов ^{119}Sn в область низких частот, так что при $kT >$

$$1 \sqrt{\hbar \frac{1}{\left\langle \frac{1}{\omega^2} \right\rangle} |\varepsilon|} \quad \text{должны наблюдаться малая величина}$$

на/и его резкая температурная зависимость. Для мелкодисперсного галлия величина/при 80 К возрастает по сравнению с/массивного галлия за счет «ужесточения» фононного спектра (т. е. за счет возрастания ω_{max}), причем это «ужесточение» проявляется не в виде смещения всего спектра в высокочастотную область, а в виде исчезновения низкочастотной части спектра (по данным [6]). Согласно соотношению (5), температурная зависимость/для мелкодисперсного галлия должна быть очень резкой, что и наблюдается на опыте.

Таким образом, из приведенных данных можно сделать два вывода. Во-первых, наблюдается эффект Мессбауэра на примесных атомах ^{119}Sn в мелкодисперсном жидком галлии, что объясняется нахождением «жидкости» в жестком каркасе. Во-вторых, при 80 К в галлии в пористом стекле наблюдается большая величина Γ^c (по сравнению с массивным галлием), что говорит об «ужесточении» фононного спектра твердого мелкодисперсного галлия (как известно, галлий при затвердевании расширяется, т. е. контакт его со стенками пор при затвердевании может только улучшаться).

В заключение отметим, что диспергирование металлов путем приготовления пленок, согласно данным по туннельному эффекту, приводит к «размягчению» фононного спектра, что привлекается для объяснения размерного увеличения Γ^c целого ряда металлов в мелкодисперсном виде [1]. В случае же галлия в пористом стекле наблюдавшееся в работе [6] увеличение Γ^c для α -фазы сосуществует не с «размягчением», а с «ужесточением» фононного спектра. Однако в работах по туннельному эффекту информация получается в виде произведения $a^2(\omega)g(\omega)$ (здесь $g(\omega)$ — функция распределения частот, $a^2(\omega)$ — квадрат константы электрон-фононного взаимодействия). Нельзя исключать поэтому возможности того, что при диспергировании меняется $a^2(\omega)$, и именно это оказывает решающее воздействие на изменение Γ^c .

Выводы

Показано, что переход селена из кристаллического в стеклообразное состояние сопровождается смещением фононного спектра примесных атомов ^{119}Sn в низкочастотную область. Аналогичное смещение фононного спектра наблюдается и для примесных атомов ^{119}Sn в селене, диспергированном в пористом стекле с диаметром пор ~ 70 А. Для примесных атомов ^{119}Sn в галлии, диспергированном в пористом стекле, наблюдалось «ужесточение» фононного спектра.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Venables J. A.* Introduction to Surface and Thin Film Process. Cambridge Univ. Press. 2000.
2. *Серезин П. П.* Физические основы мессбауэровской спектроскопии. СПб., 2002.
3. *Котов Б. А., Окунева Н. М., Регель А. Р., Шах-Будагов А. Л.* Сравнение спектров рассеяния холодных нейтронов на аморфном и кристаллическом селене // ФТТ. 1967. Т. 9. № 4. С. 1227-1230.
4. *Mizutani U.* Introduction to the Electron Theory of Metals. Cambridge Univ. Press. 2001.
5. *Regel A.* Observations of transport phenomena of atomic motion in the liquid phase // J. non-cryst. sol. 1970. V. 4. № 1. P. 132-140.

6. Богомолов В. К., Клушин Н. А., Окунева Н. М., Плаченкова Э. Л., Погребной В. И., Чудновский Ф. А. Исследование фононного спектра галлия в пористом стекле // ФТТ. 1971. Т. 13. № 5. С. 1499-1501.

Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, М. М. Мездрогина, П. П. Серегин

ПРИРОДА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В АМОРФНОМ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОМ КРЕМНИИ

Проведено исследование электрических и фотоэлектрических свойств пленок аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si(H)}$, легированных редкоземельными металлами (РЗМ). Наилучшие фотоэлектрические параметры (минимальная темновая проводимость, максимальная фотопроводимость) реализованы при температуре подложки $T^s = 380$ °С. Примесные атомы Eu , Dy и Yb стимулируют фотопроводимость $a\text{-Si(H)}$, тогда как примеси Nd , Sm , Gd , Tb и Er подавляют фотопроводимость.