

можно считать, что обнаруженные особенности магнитных свойств обусловлены особенностями кристаллической структуры.

Подтверждением предположения о существовании несоизмеримых магнитной и кристаллической структур при $T < 260$ К могло бы послужить прямое обнаружение спутников при рентгеновских и нейтронографических исследованиях.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Corliss L. M., Hastings J. M., Kunmann W., Thomas R., Zhuang J., Butera R., Mukamel D. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 7. P. 4337—4346.
- [2] Дорофеев Ю. А., Меньшиков А. З., Будрина Г. Л., Сыромятников В. Н. // ФММ. 1987. Т. 63. № 6. С. 1110—1120.
- [3] Головки В. А., Леванюк А. П. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 3170—3178.
- [4] Власов К. Б., Зайнуллина Р. И., Сыромятников В. Н. // ФММ. 1986. Т. 61. № 6. С. 1219—1221.
- [5] Зайнуллина Р. И., Власов К. Б., Устелемова Е. В., Миляев М. А., Сыромятников В. Н. // ФММ. 1987. Т. 64. № 5. С. 1019—1021.
- [6] Зайнуллина Р. И., Миляев М. А., Устелемова Е. В., Власов К. Б., Сыромятников В. Н., Будрина Г. Л. // ФММ. 1988. Т. 66. № 5. С. 892—895.

Институт физики металлов
УрО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
2 сентября 1988 г.

УДК 666.113.32

Физика твердого тела, том 31, в. 4, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 4, 1989

ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ИОНОПРОВОДЯЩИХ СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ СЕРЕБРО—МЫШЬЯК—СЕЛЕН

Е. А. Бычков, Ю. Г. Власов, Б. Л. Селезнев, В. Г. Семенов

Стеклообразные сплавы системы $Ag-As-Se$, содержащие менее 4—8 ат. % серебра, являются электронными диэлектриками. В стеклах с большей концентрацией серебра происходят скачкообразное увеличение электропроводности на 3—5 порядков и переход от электронно-дырочного преимущественно ионному переносу по серебру [1, 2]. Цель настоящей работы состоит в изучении локальной структуры примесных атомов железа

Изомерный сдвиг (ИС), квадрупольное расщепление (КР) и площади компонент в мессбауэровских спектрах стекол $Ag_xAs_{50-x}Se_{50-x/2}$, легированных 0.3 ат. % железа

Концентрация Ag , ат. %	Дублет вида А			Дублет вида В			Дублет вида В		
	ИС, мм/с	КР, * мм/с	%	ИС, мм/с	КР, мм/с	%	ИС, мм/с	КР, мм/с	%
2	0.67 (2)	2.46 (3)	28 (5)	—	—	—	0.37 (1)	0.76 (1)	72 (3)
4	0.63 (1)	2.53 (2)	44 (3)	—	—	—	0.33 (1)	0.74 (1)	56 (2)
8	0.65 (1)	2.59 (1)	66 (3)	0.67 (5)	1.54 (9)	10 (3)	0.37 (2)	0.68 (4)	24 (4)
15	0.63 (1)	2.65 (1)	68 (2)	0.81 (4)	1.59 (8)	15 (3)	0.28 (3)	0.86 (6)	16 (3)
25	0.65 (1)	2.76 (1)	56 (4)	0.85 (3)	1.78 (5)	37 (7)	0.13 (4)	0.94 (8)	7 (3)
15 (после отжига)	0.91 (2)	2.46 (3)	36 (3)	—	—	—	0.38 (1)	0.87 (1)	64 (3)
$FeSe_2$	—	—	—	—	—	—	0.33 (1)	0.60 (1)	100 (2)

* Дискретное значение КР, полученное при обработке спектра лоренцианами. В скобках — погрешность определения параметра в последней значащей цифре.

в диэлектрических и ионопроводящих стеклах системы серебро—мышьяк—селен с помощью мессбауэровской спектроскопии на ^{57}Fe и в установлении корреляций между спектроскопическими параметрами и макроскопическими характеристиками стекол. Для исследований были выбраны стеклообразные сплавы состава $\text{Ag}_x\text{As}_{50-x/2}\text{Se}_{50-x/2}$, содержащие от 2 до 25 ат. % серебра. Методики синтеза стекол и гамма-резонансных измерений приведены в [3, 4].

Мессбауэровские спектры исследованных стекол представляют собой суперпозицию трех квадрупольных дублетов. Параметры спектров суммированы в таблице. Наиболее интенсивный дублет вида А с изомерным сдвигом (ИС) 0.63—0.67 мм/с и квадрупольным расщеплением (КР) 2.46—2.76 мм/с соответствует высокоспиновым тетраэдрическим комплексам железа (II) с селеном в первой координационной сфере. При кристаллизации стекол площадь этого дублета значительно уменьшается, а увеличение ИС на 0.25—0.31 мм/с свидетельствует об изменении локального коор-

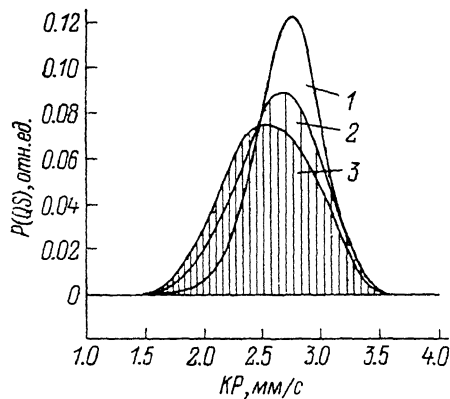


Рис. 1. Функции распределения КР $P(QS)$ дублета вида А для исследованных стекол.

Концентрация серебра в стекле (ат. %): 1 — 25, 2 — 15, 3 — 4.

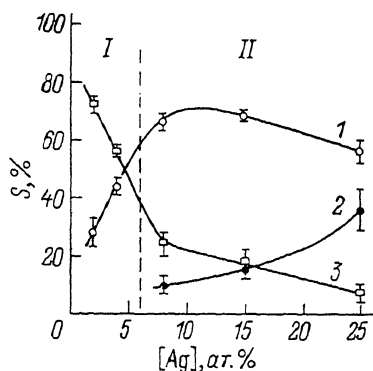


Рис. 2. Соотношение площадей дублетов вида А (1), Б (2) и В (3) в мессбауэровских спектрах исследованных стекол в зависимости от концентрации серебра в стекле.

I, II — области диэлектрических и ионопроводящих стекол системы серебро—мышьяк—селен.

динационного числа железа с 4 до 6. Форма линий дублета вида А, которая отличается от лоренцевой, а также их значительная ширина (до 0.65 мм/с) характерны для спектров некристаллических материалов, в которых существует распределение параметров сверхтонких взаимодействий. Найденные функции распределения квадрупольного расщепления $P(QS)$ [5] для стекол с различной концентрацией серебра приведены на рис. 1. $P(QS)$ представляют собой близкие к симметричным гауссианы, аналогичные полученным ранее из математической обработки спектров стеклообразного AgAsS_2 , имплантированного или легированного железом из расплава [4]. С ростом концентрации серебра в стекле ширина функции распределения монотонно уменьшается в два раза. Дублет вида Б с ИС 0.81—0.85 мм/с и КР 1.59—1.78 мм/с, который присутствует в спектрах ионопроводящих стекол, соответствует высокоспиновым октаэдрическим комплексам железа (II). Более высокая симметрия локального окружения железа в октаэдрах по сравнению с тетраэдрами и собственно координационное число железа могут свидетельствовать о том, что октаэдрически координированные ионы железа (II) присутствуют в сетке стекла в междоузлиях, т. е. в качестве модификаторов. При кристаллизации стекол дублет вида Б исчезает. Третьей компонентой спектров является дублет вида В с ИС 0.13—0.37 мм/с и КР 0.68—0.95 мм/с. Мы полагаем, что дублет вида В соответствует низкоспиновым комплексам железа (II), ближний порядок в которых близок к локальному окружению железа в кристаллическом

диселениде FeSe_2 . Кристаллизация исследованных стекол приводит к увеличению интенсивности дублета вида B в несколько раз.

В современных структурных моделях халькогенидных стекол предполагается, что сетку стекла образуют крупные молекулярные кластеры, состоящие из нескольких десятков атомов [6]. На периферии таких структурных фрагментов, даже в стехиометрических стеклах, имеются атомы халькогена, связанные гомополярными связями, например пары селен—селен [7]. Низкоспиновые комплексы железа (II), близкие по своей электронной структуре к диселениду железа, в котором также существуют связи селен—селен, формируются, по-видимому, на граничных поверхностях этих структурных фрагментов или в межкластерном пространстве. Уменьшение интенсивности дублета вида B в этом случае означает уменьшение суммарной площади граничных поверхностей, т. е. укрупнение молекулярных кластеров. Рассматриваемые кластеры состоят из серебра, мышьяка и селена, так как в бинарных стеклообразных сплавах As—Se большинство примесных атомов железа находится в виде микрокристаллических включений Fe_3Se_4 [8]. Укрупнение серебросодержащих фрагментов стекла наиболее интенсивно протекает в области диэлектрических стекол. Об этом свидетельствует уменьшение площади дублета вида B от 72—56 % ($x=2-4$) до 24 % ($x=8$) (рис. 2). Дальнейшее увеличение размеров молекулярных кластеров происходит более медленно, однако если в диэлектрической области эти кластеры были разрозненными и изолированными, то в ионопроводящих стеклах они взаимодействуют друг с другом. В пользу такого заключения свидетельствует уменьшение ИС дублета вида B от 0.33—0.37 до 0.13 мм/с при $x > 8$, которое может быть следствием уменьшения расстояний железо—селен в низкоспиновых комплексах железа (II), что в свою очередь может быть вызвано деформацией последних, в частности, при процессах контракции. С ростом средних размеров молекулярных кластеров происходит их большее химическое и геометрическое упорядочение, которое выражается в уменьшении ширины функции распределения $P(QS)$ (рис. 1). Увеличение значения КР у всех компонент спектров указывает также на увеличение анизотропии кластеров.

Резюмируя сказанное выше, можно предположить, что переход диэлектрик—ионный проводник в стеклах Ag—As—Se связан с укрупнением серебросодержащих фрагментов стекла и с образованием непрерывного перколяционного кластера, ответственного за макроскопический ионный перенос.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Борисова З. У. Полупроводниковые стекла. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. 344 с.
- [2] Vlasov Yu. G., Bychkov E. A., Seleznev B. L. // Sol. St. Ionics. 1987. V. 24. N 3. P. 179—187.
- [3] Селезнев Б. Л., Бычков Е. А., Власов Ю. Г. // ФХС. 1985. Т. 11. № 6. С. 664—670.
- [4] Бычков Е. А., Власов Ю. Г., Дравин В. А., Семенов В. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3241—3246.
- [5] Hesse J., Rubartsch A. // J. Phys. E. 1974. V. 7. N 4. P. 526—532.
- [6] Phillips J. C. // J. Non-Cryst. Sol. 1981. V. 34. N 1. P. 37—77.
- [7] Boolchand P. // Hyperfine Interactions. 1986. V. 27. N 1—4. P. 3—14.
- [8] Бычков Е. А., Борисова З. У., Власов Ю. Г., Белозерский Г. Н., Гитцович В. Н. // ФХС. 1984. Т. 10. № 3. С. 278—288.

Ленинградский
государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
15 сентября 1988 г.