

03,08

U^- -центры олова, образующиеся в результате ядерных превращений в стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка

© Г.А. Бордовский, М.Ю. Кожокарь, А.В. Марченко, А.С. Налетко, П.П. Серегин

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ppseregin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 2011 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn показано, что примесные атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в стеклообразных сульфиде и селениде мышьяка, локализируются в узлах мышьяка и играют роль двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией. Большая часть дочерних атомов ^{119m}Sn , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ^{119m}Te в стеклах, находится в узлах халькогенов, и они электрически неактивны. Значительная энергия отдачи дочерних атомов в случае распада ^{119m}Te приводит к появлению атомов ^{119m}Sn , смещенных из узлов халькогена.

Работа финансировалась в рамках Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (госконтракт 02.740.11.0544).

1. Введение

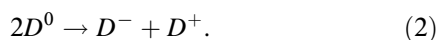
Теоретический анализ поведения точечных дефектов, способных при взаимодействии с кристаллической решеткой отдавать (принимать) два электрона („двухэлектронные центры“), впервые был проведен Хаббардом [1]. В запрещенной зоне полупроводников образуются две полосы локализованных состояний, разделенные на величину внутриатомной энергии (энергия Хаббарда или корреляционная энергия)

$$U = E_2 - E_1, \quad (1)$$

где E_1 и E_2 — первая и вторая энергии ионизации центра.

Если $U < 0$, то возникает схема уровней, для обозначения которых принят термин „двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией“ (U^- -центры).

U^- -центры могут существовать в трех зарядовых состояниях, которые обозначаются для амфотерных дефектов как D^+ , D^0 , D^- и отвечают наличию 0, 1 и 2 электронов на центре соответственно. Существенной особенностью U^- -центров является неустойчивость их промежуточного (D^0) зарядового состояния. Каждой паре таких центров энергетически выгодно распасться по реакции



В равновесии концентрация U^- -центров в промежуточном зарядовом состоянии экспоненциально, т.е. $\sim \exp(-U/2kT)$, мала по сравнению с их полной концентрацией.

Модель U^- -центров в общем виде была использована Андерсоном [2] для объяснения электрических и магнитных свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Детально механизмы влияния

U^- -центров на электрические и оптические свойства ХСП были рассмотрены в коллективной монографии под редакцией Цэндина [3]. Проблемы идентификации таких центров были проанализированы в монографии [4].

Несмотря на очевидную эффективность теории U^- -центров для объяснения физико-химических свойств ХСП, оставалась нерешенной основная проблема: прямыми экспериментальными методами такие центры обнаружены не были. В частности, ЭПР — один из наиболее информативных методов идентификации заряда примесных атомов в твердых телах — оказался неэффективным при определении заряда U^- -центров (именно существование U^- -центров в ХСП позволило объяснить отсутствие сигнала ЭПР [2]).

Наиболее перспективным методом идентификации U^- -центров в полупроводниках и полуметаллах (т.е. определения зарядовых состояний центров, симметрии их локального окружения, природы электрической активности) является мессбауэровская спектроскопия. Идентификация U^- -центров сводится к обнаружению в мессбауэровских спектрах частично компенсированных полупроводников двух зарядовых состояний примесных центров, различающихся на $2e$ (здесь e — заряд электрона), зависимости заселенности этих состояний от степени компенсации, а также отсутствия однократно ионизованного состояния примесного центра.

Настоящая работа посвящена идентификации U^- -центров олова в стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn . Используется эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии, когда в исследуемое стекло вводится радиоактивный материнский изотоп (^{119}Sb или ^{119m}Te), после распада которого образуется дочерний мессбауэровский атом ^{119m}Sn . В зависимости от химической природы материнского изотопа возможно

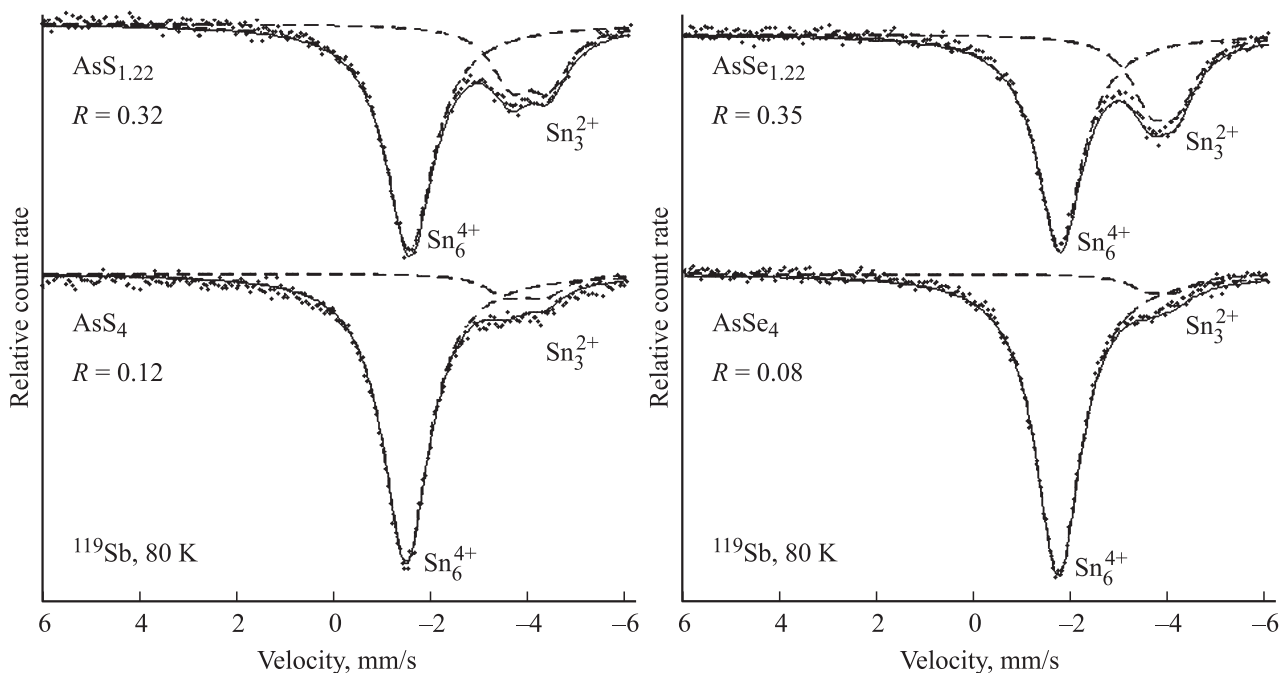


Рис. 1. Мессбауэровские спектры $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ стеклообразных сульфидов и селенидов мышьяка. Показано разложение экспериментальных спектров на синглет, отвечающий центрам Sn_6^{4+} , и квадрупольный дублет, отвечающий центрам Sn_3^{2+} . Закалка расплава от 700°C на воздухе.

введение дочернего атома либо в структурную сетку, образованную атомами мышьяка (материнские атомы ^{119}Sb), либо в структурную сетку, образованную атомами халькогена (материнские атомы ^{119m}Te).

2. Методика эксперимента

Объектами исследований служили стеклообразные сплавы $\text{AsS}_{1.22}$, $\text{AsS}_{1.5}$, AsS_4 , AsSe , $\text{AsSe}_{1.22}$, $\text{AsSe}_{1.5}$, AsSe_4 . Сплавы синтезировались при температуре 700°C . При синтезе сплавов, содержащих селен, температуру в печи поднимали до максимальной со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{min}$, и расплавы выдерживались при этой температуре в течение 6 h. Синтез сплавов, содержащих серу, проводился в две стадии. Первоначально ампулы в печи нагревались со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{min}$ до температуры 450°C (при этом протекают процессы плавления серы и ее взаимодействия с мышьяком). При 450°C ампулы выдерживались в течение 5 h. На второй стадии скорость нагрева ампул до максимальной температуры составляла $4^\circ\text{C}/\text{min}$, и расплавы находились при этой температуре в течение 6 h. Стеклообразные „корольки“ представляли собой монолитные слитки, верх ампулы не содержал следов возгонки. Критериями стеклообразного состояния служили раковистый излом, отсутствие линий на дебаграммах, отсутствие включений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей в металлографическом микроскопе МИМ-7 и инфракрасном микроскопе МИК-1. Состав стекол контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Мессбауэровские источники ^{119}Sb и ^{119m}Te получались путем сплавления готовых образцов с безносительными препаратами ^{119}Sb и ^{119m}Te так, что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы и теллура в образцах не превышала 10^{17} cm^{-3} . Изотопы ^{119m}Te и ^{119}Sb получались по реакциям $^{116}\text{Sn}(\alpha, n)^{119m}\text{Te}$ и $^{119}\text{Sn}(p, n)^{119}\text{Sb}$. Безносительные изотопы ^{119}Sb и ^{119m}Te выделялись методом анионного обмена.

Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119}Sn измерялись при 80 K. В качестве стандартного поглотителя использовался CaSnO_3 . Изомерные сдвиги приводятся относительно поглотителя SnO_2 .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Материнские атомы ^{119}Sb . Мессбауэровские спектры $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ всех стекол представляют собой суперпозицию одиночной уширенной линии, изомерный сдвиг которой ($1.46(3)\text{ mm/s}$ для сульфидных стекол и $1.75(3)\text{ mm/s}$ для селенидных стекол) типичен для шестикоординированных соединений четырехвалентного олова с серой и селеном (Sn_6^{4+}), и плохо разрешенного дублета, квадрупольное расщепление которого ($0.76(3)\text{ mm/s}$ для сульфидных стекол и $0.55(3)\text{ mm/s}$ для селенидных стекол) и изомерный сдвиг ($3.93(2)\text{ mm/s}$ для сульфидных стекол и $3.83(2)\text{ mm/s}$ для селенидных стекол) типичны для трехкоординированных соединений двухвалентного олова (Sn_3^{2+}) (рис. 1).

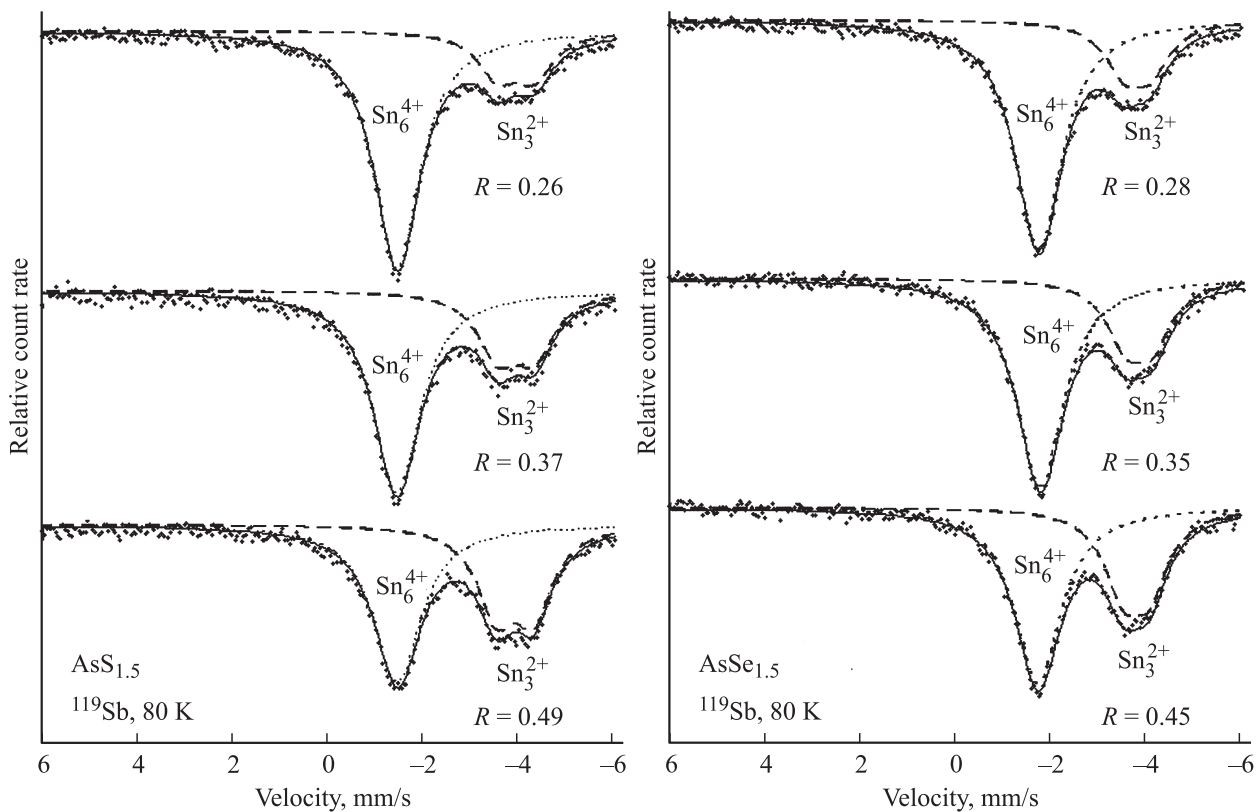


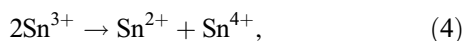
Рис. 2. Мессбауэровские спектры $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ стеклообразных $\text{AsS}_{1.5}$ и $\text{AsSe}_{1.5}$, полученных в различных режимах закалки расплава. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} .

Доля центров Sn_6^{4+} , рассчитанная по соотношению

$$R = \frac{S(\text{Sn}^{4+})}{S(\text{Sn}^{4+}) + S(\text{Sn}^{2+})} \quad (3)$$

(где $S(\text{Sn}^{4+})$ и $S(\text{Sn}^{2+})$ — площади под нормированными спектрами, отвечающими центрам Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} соответственно), зависит как от состава стекла (она уменьшается с увеличением содержания в стекле атомов халькогена, рис. 1), так и от режима закалки (она растет при увеличении температуры расплава и скорости закалки, рис. 2).

При интерпретации мессбауэровских спектров $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ стекло мы исходили из предположения об изовалентном замещении атомами трехвалентной сурьмы атомов трехвалентного мышьяка в структурной сетке стекла, а также учитывали, что электронный распад ^{119}Sb сопровождается Оже-процессом и появлением высокозаряженных дочерних атомов ^{119m}Sn . Эти атомы за время, много меньшее времени жизни изомера ^{119m}Sn (~ 18 ns), переходят в зарядовое состояние, отвечающее зарядовому состоянию материнских атомов сурьмы, а поскольку трехвалентное состояние не характерно для соединений олова, протекает процесс диспропорционирования



который проявляется в мессбауэровских спектрах в виде линий, отвечающих состояниям Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+} .

Реакция (4) описывает поведение двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией, а сравнивая формулы (2) и (4), можно заключить, что состояние Sn_3^{2+} в мессбауэровских спектрах стекол отвечает однократно ионизованному акцептору, состояние Sn_6^{4+} — однократно ионизованному донору, а неустойчивое состояние Sn^{3+} представляет собой нейтральное состояние амфотерного двухэлектронного центра олова с отрицательной корреляционной энергией.

Отметим, что близкая ситуация реализуется при исследовании состояния примесных атомов олова, образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ^{119}Sb в кристаллических сульфиде и селениде свинца, причем при повышении температуры (от 80 до 295 K) для случая селенида свинца в мессбауэровских спектрах $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ наблюдалось сближение линий, отвечающих двух- и четырехвалентным состояниям олова [5]. Последний факт интерпретировался авторами [5] как следствие двухэлектронного обмена между разнозарядовыми состояниями олова. Однако, как видно из рис. 3, повышение температуры измерения спектров $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ стекло $\text{AsS}_{1.22}$ и $\text{AsSe}_{0.4}$ не сказывается на величинах изомерного сдвига спектров Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+} (их изменения не превышают погрешности измерения). Такое различие в поведении центров олова в кристаллических халькогенидах свинца и стеклообразных халькогенидах мышьяка объясняется тем, что в халькогенидах свинца центры двух- и четырехвалентного олова стабиль-

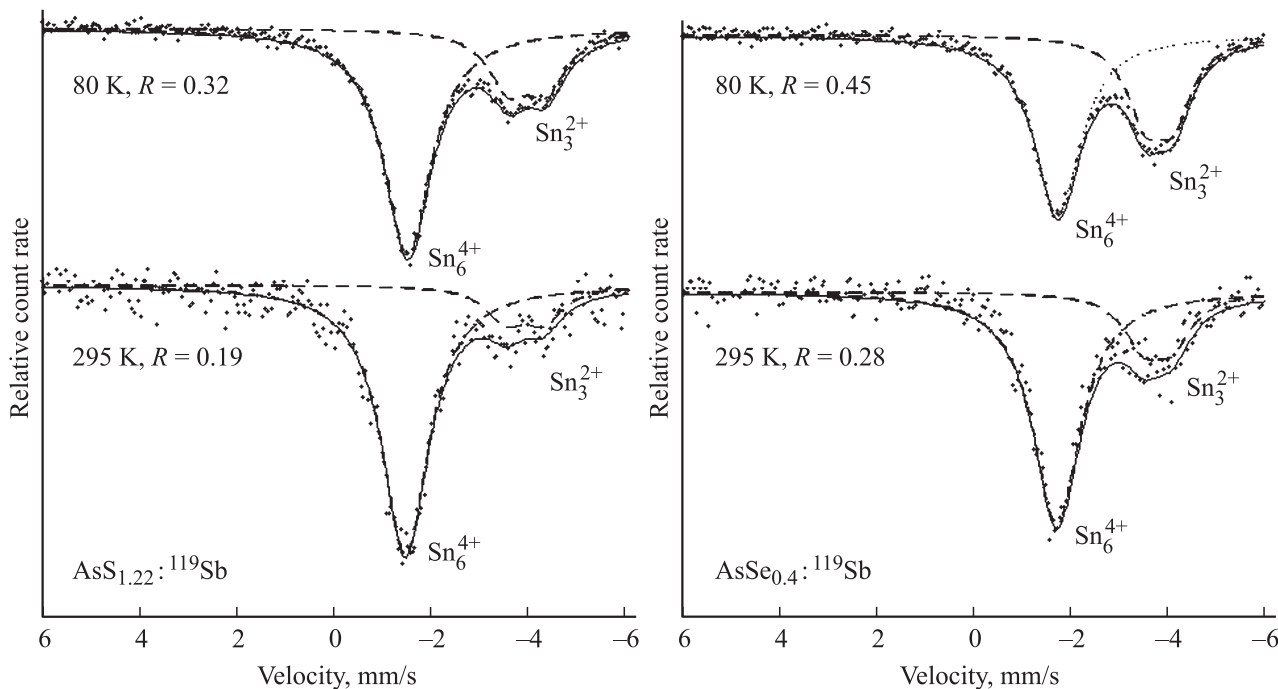


Рис. 3. Мессбауэровские спектры $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ стеклообразных $\text{AsS}_{1.22}$ и $\text{AsSe}_{0.4}$ при 80 и 295 К. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} . Закалка расплава от 700°C на воздухе.

лизируются в шестикоординированном состоянии (Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}) и олово играет роль U^- -центров донорного типа, тогда как в халькогенидах мышьяка координационные состояния двух- и четырехвалентного олова различны (Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+}) и олово играет роль U^- -центров амфотерного типа. Следует подчеркнуть, что уменьшение величины R для мессбауэровских спектров $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ стекол при повышении температуры связано не с изменением заселенностей состояний Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+} , а с различной температурной зависимостью вероятности испускания без отдачи гамма-квантов ядрами ^{119m}Sn , входящими в состав двух- и четырехвалентных соединений олова.

Влияние состава стекол на соотношение концентраций центров Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} может быть объяснено в рамках модели, согласно которой избыточные атомы халькогена (по отношению к стехиометрическому составу As_2X_3) в структуре стекол порождают мелкие электрически активные центры акцепторного типа. Тогда увеличение концентрации халькогена должно приводить к изменению заселенностей состояний Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} . Именно это мы и наблюдали в мессбауэровских спектрах. Электрическая активность центров олова подтверждается зависимостью тонкой структуры спектров $\text{As}_2\text{Se}_3:^{119}\text{Sb}$ от режима закалки: повышение температуры расплава и увеличение скорости закалки приводят к увеличению концентрации электрически активных точечных дефектов стекла (типа оборванных химических связей) и изменению заселенности состояний Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} .

3.2. Материнские атомы ^{119m}Te . Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ всех стекол представляют собой суперпозицию двух уширенных линий (рис. 4).

Более интенсивная линия имеет изомерный сдвиг (2.65(4) mm/s), который типичен для интерметаллических соединений олова с мышьяком, этот спектр сле-

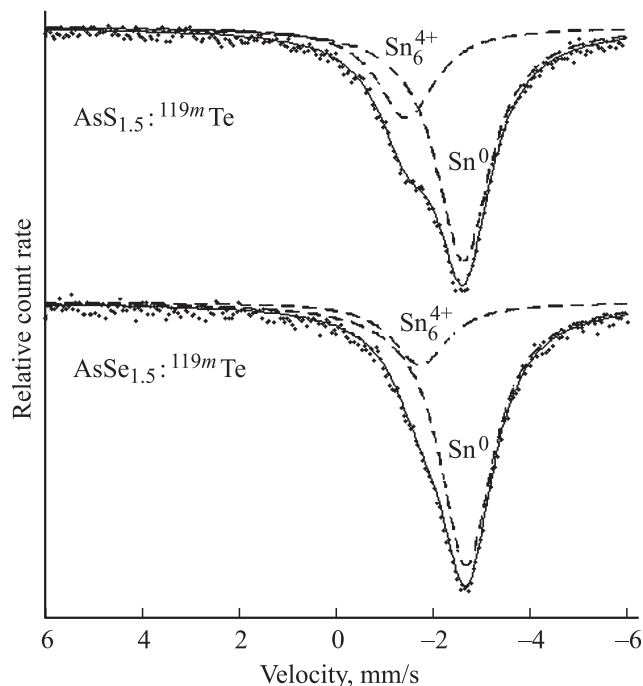


Рис. 4. Мессбауэровские спектры $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ стеклообразных $\text{AsS}_{1.5}$ и $\text{AsSe}_{1.5}$. Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих центрам Sn_6^{4+} и Sn^0 . Закалка расплава от 700°C на воздухе.

дует приписать центрам олова Sn^0 , образовавшимся в структурной сетке стекла после распада материнских атомов ^{119m}Te в узлах халькогена и имеющим в локальном окружении атомы мышьяка. Отсутствие в мессбауэровских спектрах $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ всех стекол линий, отвечающих состояниям типа Sn^+ или Sn^- , позволяет заключить, что олово в узлах халькогенов является электрически неактивным центром.

Менее интенсивная линия имеет изомерный сдвиг, зависящий от химической природы халькогена, она отвечает центрам Sn_6^{4+} , имеющим в локальном окружении атомы халькогена. Для объяснения появления в мессбауэровских спектрах $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ стекол этой линии следует иметь в виду, что образованию мессбауэровского уровня ^{119m}Sn после распада ^{119m}Te предшествует двойной электронный захват, причем максимальная энергия отдачи испускания нейтрино для дочернего зонда составляет ~ 24 eV. Это позволяет ожидать в мессбауэровских спектрах $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ появления состояний, отвечающих атомам ^{119m}Sn , смещенным из узлов халькогена.

4. Заключение

Примесные атомы ^{119m}Sn , образующиеся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в структуре стекол мышьяк–сера и мышьяк–селен, локализируются в узлах мышьяка, имеют в своем локальном окружении только атомы халькогена и играют роль двухэлектронных амфотерных центров с отрицательной корреляционной энергией. Нейтральное состояние центра Sn^{3+} неустойчиво и распадается на однократно ионизованное состояние донорного центра Sn_6^{4+} и однократно ионизованное акцепторное состояние Sn_3^{2+} . Большая часть дочерних атомов ^{119m}Sn , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ^{119m}Te в стеклах, находится в узлах халькогенов. Эти атомы имеют в своем локальном окружении только атомы мышьяка и являются электрически неактивными. Значительная энергия отдачи дочерних атомов в случае распада ^{119m}Te приводит к появлению смещенных атомов ^{119m}Sn , в ближайшем окружении которых находятся атомы халькогенов.

Список литературы

- [1] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. A **277**, 237 (1964).
- [2] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett. **34**, 953 (1975).
- [3] Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. К.Д. Цэндина. Наука, СПб. (1996). 485 с.
- [4] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко. Идентификация U -центров в кристаллических и стеклообразных полупроводниках и полуметаллах методом мессбауэровской спектроскопии. Наука, СПб. (2010). 279 с.
- [5] Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, А.В. Зайцева, М.Ю. Кожокарь, П.П. Серегин. ФТП **45**, 437 (2011).