

Двухэлектронные центры олова, образующиеся в стеклообразных халькогенидах мышьяка в результате ядерных превращений

© Г.А. Бордовский, П.В. Гладких, М.Ю. Кожокарь, А.В. Марченко, П.П. Серегин[¶], Е.И. Теруков*

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 января 2010 г. Принята к печати 27 января 2010 г.)

Примесные атомы ^{119m}Sn , образующиеся после радиоактивного превращения материнских атомов $^{119mm}\text{Sn}$ в структуре стекол As_2S_3 , As_2Se_3 и As_2Te_3 , входят в состав стекла в виде структурных единиц, отвечающих четырехвалентному олову. Примесные атомы ^{119m}Sn , образующиеся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в структуре стекол As_2S_3 и As_2Se_3 , локализируются в узлах мышьяка и играют роль двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией. Для стекла As_2Te_3 аналогичным образом образующиеся атомы ^{119m}Sn электрически неактивны. Большая часть дочерних атомов ^{119m}Sn , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ^{119m}Te в стеклах As_2S_3 , As_2Se_3 и As_2Te_3 , находится в узлах халькогенидов, и они электрически неактивны. Значительная энергия отдачи дочерних атомов в случае распада ^{119m}Te приводит к появлению смещенных атомов ^{119m}Sn .

1. Введение

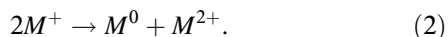
Если точечный дефект при взаимодействии с кристаллической решеткой полупроводника способен отдавать (принимать) два электрона, то в запрещенной зоне полупроводника образуются две полосы локализованных состояний, разделенных величиной энергии

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

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

Если $U < 0$, то возникает схема уровней, для обозначения которой приняты термины „двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией“ (или U^- -центры). U^- -центры могут существовать в трех зарядовых состояниях, которые обозначаются для донорных дефектов как M^{2+} , M^+ и M^0 и соответствуют наличию 0, 1 и 2 электронов на центре соответственно.

Существенной особенностью U^- -центров является нестабильность их промежуточного (однократно ионизованного) зарядового состояния. Каждой паре однократно ионизованных центров энергетически выгодно распасться на один нейтральный и один двукратно ионизованный центры:



Идеология U^- -центров в общем виде была использована Андерсеном [1] для объяснения электрических, термических и магнитных свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Детально механизмы влияния U^- -центров на электрические и оптические свойства ХСП были рассмотрены в монографии [2]. Однако попытки обнаружить U^- -центры в ХСП экспериментальными методами, позволяющими идентифицировать зарядовое и координационное состояния исследуемого атома, не были успешными [3], хотя для примесных атомов олова в халькогенидах свинца методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn такие центры были идентифицированы [4].

В настоящей работе для исследования состояния примесных атомов олова в стеклообразных халькогенидах мышьяка используется эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn , когда в исследуемое стекло вводится радиоактивный материнский изотоп, после распада которого образуется дочерний атом ^{119m}Sn . Эмиссионный вариант спектроскопии позволяет исследовать примесные атомы с предельной концентрацией $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что является принципиально важным из-за малой растворимости олова в халькогенидах мышьяка [5]. Схемы распада материнских атомов $^{119mm}\text{Sn}$, ^{119}Sb и ^{119m}Te приведены на рис. 1, и видно,

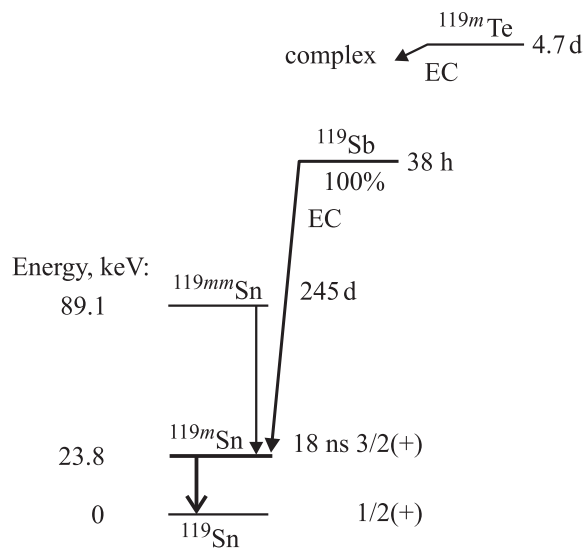


Рис. 1. Схемы распада $^{119mm}\text{Sn}$, ^{119}Sb и ^{119m}Te .

[¶] E-mail: ppseregin@mail.ru

Параметры мессбауэровских спектров $A_2X_3: {}^{119m}Sn$, $A_2X_3: {}^{119}Sb$, $A_2X_3: {}^{119m}Te$ и соединений олова

Образец	Состояние	Спектр Sn^{4+}			Спектр $Sn-IV$			Спектр Sn^{2+}				Спектр Sn^0		
		IS	G	S	IS	G	S	IS	QS	G	S	IS	G	S
$As_2S_3: {}^{119m}Sn$	Стекло	1.53	1.15	1.00										
$As_2Se_3: {}^{119m}Sn$	»	1.83	1.16	1.00										
$As_2Te_3: {}^{119m}Sn$	»				2.10	1.15	1.00							
$As_2S_3: {}^{119}Sb$	»	1.44	1.17	0.74				3.95	0.72	0.95	0.26			
$As_2Se_3: {}^{119}Sb$	»	1.75	1.18	0.72				3.81	0.55	0.96	0.28			
$As_2Te_3: {}^{119}Sb$	»							3.65	0.20	0.98	1.00			
$As_2S_3: {}^{119m}Te$	»	1.47	1.42	0.72								2.65	1.35	0.28
$As_2Se_3: {}^{119m}Te$	»	1.72	1.35	0.81								2.67	1.33	0.19
$As_2Te_3: {}^{119m}Te$	»							3.45	0.20	0.95	0.84	2.61	1.28	0.16
SnS	Кристалл							3.44	0.90	0.80	1.00			
SnS ₂	»	1.30	0.80	1.00										
SnSe	»							3.45	0.65	0.80	1.00			
SnSe ₂	»	1.65	0.80	1.00										
SnTe	»							3.55	0.20	0.95	1.00			
SnAs	»											2.70	1.20	1.00
β -Sn	»											2.70	0.85	1.00
α -Sn	»				2.00	0.85	1.00							
$Ge_{19.5}Sn_{0.5}Te_{80}$	Стекло				2.07	1.03	1.00							

Примечание. Изомерный сдвиг IS, квадрупольное расщепление QS, ширина спектральной линии G приведены в мм/с, площадь под нормированным мессбауэровским спектром S в отн. ед. Погрешности измерения этих величин составляли ± 0.02 мм/с, ± 0.03 мм/с, ± 0.03 мм/с и ± 0.03 отн. ед. соответственно.

что в зависимости от химической природы материнского изотопа возможно введение дочернего атома либо в структурную сетку, образованную атомами мышьяка (материнские атомы ${}^{119}Sb$), либо в структурную сетку, образованную атомами халькогена (материнские атомы ${}^{119m}Te$). При использовании материнских атомов ${}^{119m}Sn$ место локализации дочерних атомов заранее не очевидно.

2. Методика эксперимента

Объектами исследований служили стеклообразные соединения As_2X_3 ($X = S, Se, Te$). Мессбауэровские источники готовили путем сплавления готовых стеклообразных образцов с металлическим оловом, меченым изотопом ${}^{119m}Sn$, и безносительными препаратами ${}^{119}Sb$ и ${}^{119m}Te$, так что оценочная концентрация примесных атомов олова в образцах не превышала 10^{18} см⁻³, а сурьмы и теллура — 10^{17} см⁻³. Для перевода As_2Te_3 , легированного ${}^{119m}Sn$, ${}^{119}Sb$ и ${}^{119m}Te$, в стеклообразное состояние расплав выливался на полированную металлическую плиту, охлажденную жидким азотом. Стеклообразные As_2S_3 и As_2Se_3 , легированные ${}^{119m}Sn$, ${}^{119}Sb$ и ${}^{119m}Te$, получали закалкой расплава на воздухе. Критериями стеклообразного состояния служили раковистый излом, отсутствие линий на дебаеграммах, отсутствие включений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей в металлографическом микроскопе МИМ-7 и инфракрасном микроскопе МИК-1. Рентгенофазовый анализ не показал в стеклообразных образцах присутствия кристаллической фазы. Состав

стекло контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа. [6].

Эмиссионные мессбауэровские спектры снимались при 80 К. В качестве стандартного поглотителя использовался $CaSnO_3$ с поверхностной плотностью 0.1 мг/см² по изотопу ${}^{119}Sn$. Мессбауэровский спектр указанного поглотителя с источником $Ca^{119m}SnO_3$ представляет собой одиночную линию с шириной на полувысоте $G = (0.80 \pm 0.02)$ мм/с, которая принималась за аппаратную ширину спектральной линии. Исследуемые образцы халькогенидов мышьяка, легированные материнскими атомами ${}^{119m}Sn$, ${}^{119}Sb$ и ${}^{119m}Te$, служили источниками.

Для идентификации зарядового состояния олова в стеклообразных халькогенидах мышьяка были измерены абсорбционные мессбауэровские спектры ${}^{119}Sn$ соединений четырехвалентного (Sn^{4+}) и двухвалентного олова (Sn^{2+}), а также соединений олова с металлической (Sn^0) и ковалентной тетраэдрической связью ($Sn-IV$). Спектры измерялись при 80 К с источником $Ca^{119m}SnO_3$.

Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров ${}^{119m}Sn$ и ${}^{119}Sn$ приводятся относительно поглотителя ${}^{119m}SnO_2$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Материнские атомы ${}^{119m}Sn$

Мессбауэровские спектры образцов $As_2X_3: {}^{119m}Sn$ (рис. 2) представляли собой одиночные несколько уширенные линии, изомерные сдвиги которых сведены

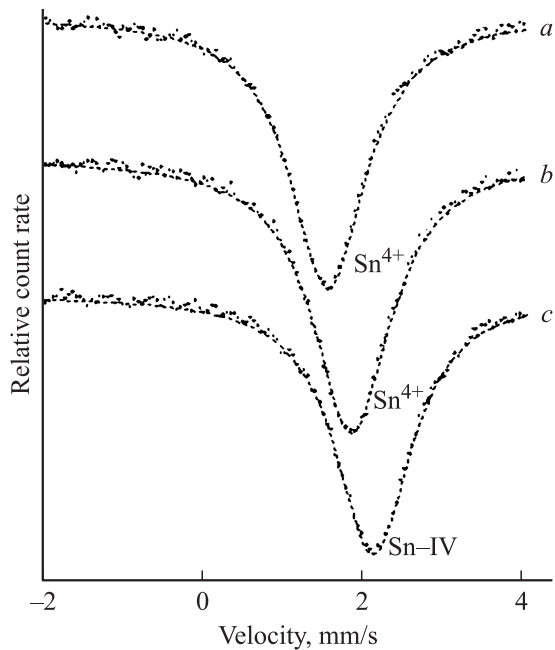


Рис. 2. Мессбауэровские спектры $\text{As}_2\text{S}_3: {}^{119\text{m}}\text{Sn}$ (a), $\text{As}_2\text{Se}_3: {}^{119\text{m}}\text{Sn}$ (b) и $\text{As}_2\text{Te}_3: {}^{119\text{m}}\text{Sn}$ (c). Показано положение линий, отвечающих центрам ${}^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ и ${}^{119\text{m}}\text{Sn-IV}$.

в таблицу. В таблице приведены также параметры мессбауэровских спектров бинарных соединений олова с мышьяком и халькогенами, и видно, что мессбауэровские спектры $\text{As}_2\text{S}_3: {}^{119\text{m}}\text{Sn}$ и $\text{As}_2\text{Se}_3: {}^{119\text{m}}\text{Sn}$ отвечают атомам ${}^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$, образующим структурные единицы, характерные для соединений SnS_2 и SnSe_2 . В бинарной системе Sn–Te отсутствуют соединения четырехвалентного олова, и поэтому можно заключить, что олово в структурной сетке стекла As_2Te_3 имеет в своем локальном окружении атомы теллура, образуя тетраэдрические структурные единицы, не отвечающие традиционным соединениям олова и теллура (такие же структурные единицы олово образует в стекле $\text{Ge}_{19.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_{80}$ [7]).

Конвертированный изомерный переход 65 кэВ в материнском изотопе ${}^{119\text{m}}\text{Sn}$ сопровождается оже-процессом и приводит к возникновению высокозаряженных ионов дочерних атомов ${}^{119\text{m}}\text{Sn}$. Эти ионы за время, много меньшее времени жизни мессбауэровского уровня ${}^{119\text{m}}\text{Sn}$ $\tau_0 \approx 18$ нс, переходят в зарядовое состояние, отвечающее зарядовому состоянию материнских атомов ${}^{119\text{m}}\text{Sn}$ [8]. Иными словами, материнские атомы олова в структуре стекол As_2X_3 стабилизируются в состоянии ${}^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$.

3.2. Материнские атомы ${}^{119}\text{Sb}$

Мессбауэровские спектры $\text{As}_2\text{S}_3: {}^{119}\text{Sb}$ и $\text{As}_2\text{Se}_3: {}^{119}\text{Sb}$ представляют собой наложение одиночной уширенной линии, изомерный сдвиг которой отвечает ${}^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ (и близок к изомерному сдвигу соединений SnS_2 и SnSe_2 соответственно), и плохо разрешенного квадрупольного

дублета, изомерный сдвиг которого типичен для соединений Sn^{2+} (см. рис. 3, a, b и таблицу).

Спектр $\text{As}_2\text{Te}_3: {}^{119}\text{Sb}$ представляет собой одиночную несколько уширенную линию, изомерный сдвиг которой отвечает ${}^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ и близок к изомерному сдвигу соединения SnTe (см. таблицу).

При интерпретации мессбауэровских спектров $\text{As}_2\text{X}_3: {}^{119}\text{Sb}$ мы исходили из предположения изовалентного замещения атомами трехвалентной сурьмы атомов трехвалентного мышьяка в структурной сетке стекла. Методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на изотопе ${}^{75}\text{As}$ в структуре кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 идентифицированы две структурно неэквивалентные позиции атомов мышьяка, тогда как в спектрах ЯКР ${}^{75}\text{As}$ стеклообразных соединений наблюдается одна широкая линия [9,10]. Таким образом, и в мессбауэровских спектрах $\text{As}_2\text{S}_3: {}^{119}\text{Sb}$ и $\text{As}_2\text{Se}_3: {}^{119}\text{Sb}$ следовало ожидать появления одного состояния атомов ${}^{119\text{m}}\text{Sn}$. Однако следует иметь в виду, что в случае материнских ядер ${}^{119}\text{Sb}$ образованию мессбауэровского уровня ${}^{119\text{m}}\text{Sn}$ предшествует электронный захват, сопровождаемый испусканием нейтрино. Таким образом, при указанном радиоактивном распаде возможно появление смещенных дочерних атомов ${}^{119\text{m}}\text{Sn}$, причем вероятность появления таких атомов зависит от соотношения энергии отдачи

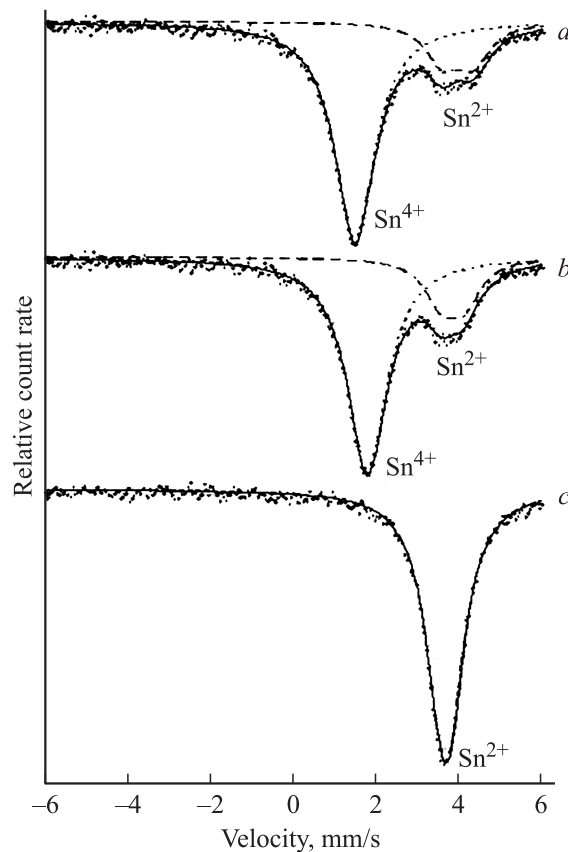
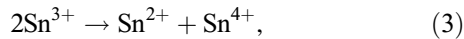


Рис. 3. Мессбауэровские спектры $\text{As}_2\text{S}_3: {}^{119}\text{Sb}$ (a), $\text{As}_2\text{Se}_3: {}^{119}\text{Sb}$ (b) и $\text{As}_2\text{Te}_3: {}^{119}\text{Sb}$ (c). Показано положение линий, отвечающих центрам ${}^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ и ${}^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$.

дочернего ядра и пороговой энергии смещения атомов ~ 25 эВ. Максимальная энергия отдачи для дочернего зонда при распаде $^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119\text{m}}\text{Sn}$ составляет ~ 1.4 эВ и, следовательно, параметры эмиссионных мессбауэровских спектров $\text{As}_2\text{X}_3: ^{119}\text{Sb}$ отражают зарядовое состояние и симметрию локального окружения атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$, локализованных в узлах атомов мышьяка. Именно этим объясняется некоторое различие в параметрах мессбауэровских спектров $\text{As}_2\text{X}_3: ^{119}\text{Sb}$ и халькогенидов олова.

Электронный распад ^{119}Sb сопровождается также оже-процессом и появлением высокозаряженных дочерних атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$. Эти ионы за время, много меньшее $\tau_0 \approx 18$ нс, переходят в зарядовое состояние, отвечающее зарядовому состоянию материнских атомов ^{119}Sb . Поскольку трехвалентное состояние не характерно для соединений олова, протекает процесс диспропорционирования



который проявляется в мессбауэровских спектрах $\text{As}_2\text{S}_3: ^{119}\text{Sb}$ и $\text{As}_2\text{Se}_3: ^{119}\text{Sb}$ в виде появления линий, отвечающих состояниям $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$.

Сравнивая уравнения (2) и (3), можно заключить, что состояния Sn^{2+} и Sn^{4+} в мессбауэровских спектрах $\text{As}_2\text{S}_3: ^{119}\text{Sb}$ и $\text{As}_2\text{Se}_3: ^{119}\text{Sb}$ отвечают нейтральному и двукратно ионизованному состояниям двухэлектронных центров олова, находящихся в узлах структурной сетки, образованной атомами мышьяка. Отсутствие в указанных спектрах линий, отвечающих Sn^{3+} (однократно ионизованное состояние центров олова), указывает на то, что корреляционная энергия (1) для этих центров отрицательна.

Отсутствие в мессбауэровском спектре $\text{As}_2\text{Te}_3: ^{119}\text{Sb}$ линии Sn^{4+} указывает на электрическую неактивность примесных центров олова. Отметим, что аналогичное поведение примесных атомов олова наблюдается и для халькогенидов свинца [4].

3.3. Материнские атомы $^{119\text{m}}\text{Te}$

Типичные спектры образцов $\text{As}_2\text{X}_3: ^{119\text{m}}\text{Te}$ приведены на рис. 4. Видно, что экспериментальные спектры представляют собой наложение двух уширенных линий. Интенсивная линия (площадь под ней составляет $\sim 85\%$ от площади всего спектра) имеет изомерный сдвиг, практически одинаковый для всех стекол, который отвечает атомам олова, имеющим в своем окружении атомы мышьяка. Этот спектр следует приписать центрам олова, образовавшимся после распада материнских атомов $^{119\text{m}}\text{Te}$, находящихся в структурной сетке, образованной атомами халькогенида.

Образованию мессбауэровского уровня $^{119\text{m}}\text{Sn}$ предшествует двойной электронный захват, причем максимальная энергия отдачи для дочернего зонда составляет ~ 24 эВ. Это позволяет ожидать в мессбауэровских спектрах $\text{As}_2\text{X}_3: ^{119\text{m}}\text{Te}$ появления как состояний, отвечающих атомам $^{119\text{m}}\text{Sn}$ в узлах структурной сетки, образованной атомами халькогена, так и состояний,

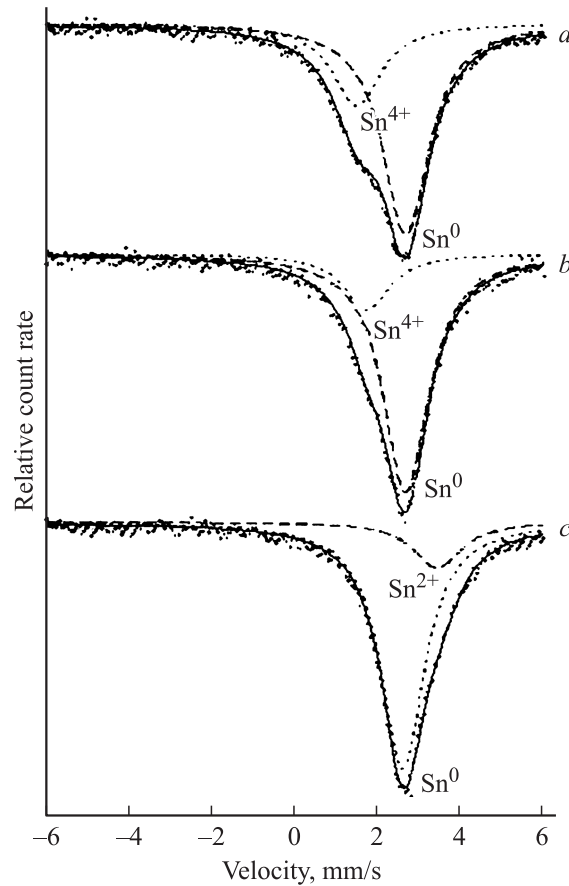


Рис. 4. Мессбауэровские спектры $\text{As}_2\text{S}_3: ^{119\text{m}}\text{Te}$ (a), $\text{As}_2\text{Se}_3: ^{119\text{m}}\text{Te}$ (b) и $\text{As}_2\text{Te}_3: ^{119\text{m}}\text{Te}$ (c). Показано положение линий, отвечающих центрам $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$, $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ и $^{119\text{m}}\text{Sn}^0$.

отвечающих атомам олова, смещенным из этих узлов. Менее интенсивная линия имеет измерный сдвиг, зависящий от химической природы халькогена, и она отвечает центрам $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$, сместившимся за счет энергии отдачи из структурной сетки, образованной атомами халькогена.

4. Заключение

Примесные атомы $^{119\text{m}}\text{Sn}$, образующиеся после радиоактивного превращения материнских атомов $^{119\text{m}}\text{Sb}$ в структуре стекол As_2S_3 , As_2Se_3 и As_2Te_3 , входят в состав стекла в виде структурных единиц, отвечающих четырехвалентному олову. Примесные атомы $^{119\text{m}}\text{Sn}$, образующиеся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в структуре стекол As_2S_3 и As_2Se_3 , локализируются в узлах мышьяка и играют роль двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией. Для стекла As_2Te_3 аналогичным образом образующиеся атомы $^{119\text{m}}\text{Sn}$ электрически неактивны. Большая часть дочерних атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$, образующихся после радиоактивного распада материнских атомов $^{119\text{m}}\text{Te}$ в стеклах As_2S_3 , As_2Se_3 и As_2Te_3 , находится в узлах халькогенов, и они

электрически неактивны. Значительная энергия отдачи дочерних атомов в случае распада ^{119m}Te приводит к появлению смещенных атомов ^{119m}Sn .

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

Список литературы

- [1] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett., **34** (15), 953 (1975).
- [2] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* (СПб., Наука, 1996).
- [3] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. ФТП, **43** (1), 7 (2009).
- [4] Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, П.П. Серегин, А.В. Зайцева. ФТП, **42** (10), 1172 (2008).
- [5] N.P. Seregin, P.P. Seregin, S.A. Nemov, A.Yu. Yanvareva. J. Phys.: Condens. Matter, **15**, 7591 (2003).
- [6] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Н.Н. Смирнова, Е.И. Теруков. ФТП, **44** (1), 26 (2010).
- [7] Г.А. Бордовский, Е.И. Теруков, Н.И. Анисимова, А.В. Марченко, П.П. Серегин. ФТП, **43** (9), 1232 (2009).
- [8] П.П. Серегин. *Физические основы мессбауэровской спектроскопии* (СПб., Изд-во СПбГПУ, 2002).
- [9] T. Su, P. Hari, E. Ahn, P.C. Taylor, P.L. Kuhns, W.G. Moulton, N.S. Sullivan. Phys. Rev. B, **67**, 085 201 (2003).
- [10] И.П. Корнева, Н.Я. Синявский, М. Ostafin, В. Nogaj. ФТП, **40** (9), 1120 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Two-electron tin centres arising in glassy chalcogenides of arsenic due to nuclear reactions

G.A. Bordovsky, P.V. Gladkikh, M.Yu. Kozhokar,
A.V. Marchenko, P.P. Seregin, E.I. Terukov*

Alexander Herzen State Pedagogical University,
191186 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Impurity atoms ^{119m}Sn , arising after radioactive decay of parent atoms ^{119m}Sn in the structure of the glasses As_2S_3 , As_2Se_3 and As_2Te_3 are a part of glass in the form of the structural units adequating to tetravalent tin. Impurity atoms ^{119m}Sn formed as a result of radioactive decay of atoms ^{119}Sb in the structure of the glasses As_2S_3 and As_2Se_3 are localized in sites of arsenic and play a role of two-electronic centers with negative correlation energy. For the glass As_2Te_3 similarly formed atoms ^{119m}Sb are electrically inactive. The most part of daughter atoms ^{119m}Sn , arising after radioactive decay of ^{119m}Te in the glasses As_2S_3 , As_2Se_3 and As_2Te_3 , are in chalcogene sites and they are electrically inactive. Significant recoil energy of daughter atoms in the case of radioactive decay ^{119m}Te leads to occurrence of the displaced atoms ^{119m}Sn .