

Примесные центры олова в стеклообразных халькогенидах мышьяка

© Г.А. Бордовский, А.Ю. Дашина, А.В. Марченко, П.П. Серёгин[¶], 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 22 ноября 2010 г. Принята к печати 29 ноября 2010 г.)

Атомы ^{119}Sn , образующиеся после радиоактивного распада примесных атомов ^{119}Sb в структуре стекол $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$, стабилизируются в виде ионов Sn^{2+} и Sn^{4+} в узлах мышьяка и отвечают ионизованным состояниям амфотерного двухэлектронного центра с отрицательной корреляционной энергией (Sn^{2+} является ионизованным акцептором, а Sn^{4+} — ионизованным донором), тогда как нейтральное состояние центра Sn^{3+} оказывается нестабильным. Доля состояний Sn^{4+} увеличивается с ростом содержания халькогена в стекле. Атомы ^{119}Sn , образующиеся после радиоактивного распада примесных атомов $^{119\text{m}}\text{Te}$ в структуре стекол $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$, стабилизируются как в узлах халькогенов (они электрически неактивны), так и в узлах мышьяка, причем доля последних атомов уменьшается с ростом содержания халькогена в стекле.

1. Введение

Мёссбауэровская спектроскопия широко применяется для исследования состояния примесных атомов в полупроводниках [1]. В частности, использование эмиссионного варианта спектроскопии позволяет стабилизировать примесные атомы, образующиеся после распада радиоактивных материнских изотопов в необычных положениях кристаллической решетки или структурной сетки стекла. В данной работе методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn проведено исследование состояния примесных атомов олова в стеклообразных халькогенидах мышьяка $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$. С этой целью в стекла вводились радиоактивные материнские изотопы ^{119}Sb и $^{119\text{m}}\text{Te}$, после распада которых образуется дочерний мёссбауэровский атом. В зависимости от химической природы материнского изотопа возможно введение дочернего атома олова либо в структурную сетку, образованную атомами мышьяка (материнские атомы ^{119}Sb), либо в структурную сетку, образованную атомами халькогена (материнские атомы $^{119\text{m}}\text{Te}$). Предварительные результаты были опубликованы в работе [2].

2. Методика эксперимента

Объектами исследований служили стеклообразные сплавы систем $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ ($\text{As}_{0.45}\text{S}_{0.55}$, $\text{As}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, $\text{As}_{0.286}\text{S}_{0.714}$, $\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}$) и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ ($\text{As}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, $\text{As}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{As}_{0.286}\text{Se}_{0.714}$, $\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$). Здесь приведены номинальные значения по составу исходной шихты, определенные с погрешностью ± 0.001 , что соответствует точности взвешивания 5 мг для отдельных компонент при общей массе образца ~ 5 г. Все стекла синтезировались в вакуумированных кварцевых ампулах при 700°C . Закалка расплава проводилась на воздухе. Стеклообразные корольки массой ~ 5 г

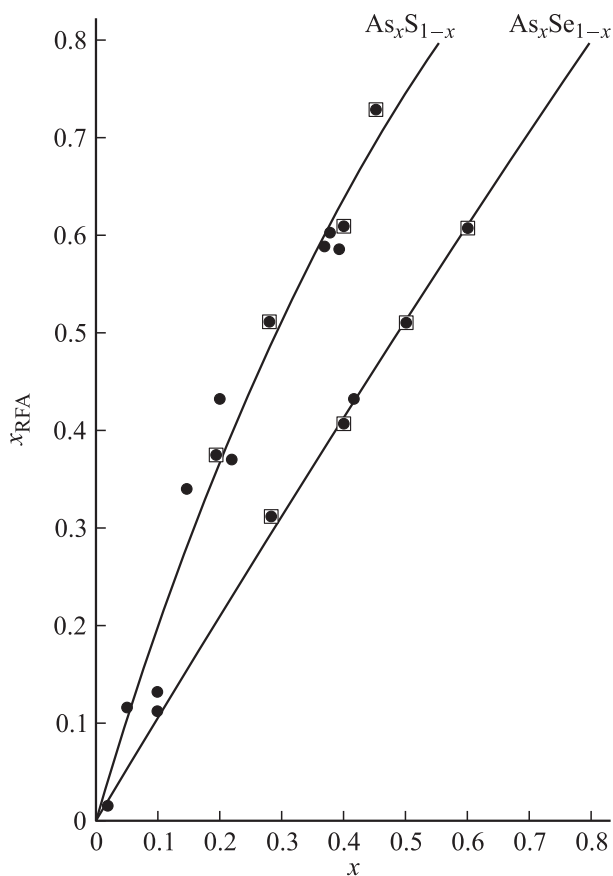


Рис. 1. Зависимости $x_{\text{RFA}} = f(x)$ для стекол $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$. Точками показаны значения x и x_{RFA} , использованные для построения зависимостей $x_{\text{RFA}} = -1.0112x^2 + 2.0064x$ (стекла $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$, критерий согласия $R^2 = 0.9798$) и $x_{\text{RFA}} = -0.0585x^2 + 1.0563x$ (стекла $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$, критерий согласия $R^2 = 0.9995$). Эти зависимости проведены сплошными линиями. Квадратными символами показаны значения x и x_{RFA} для сплавов $\text{As}_{0.45}\text{S}_{0.55}$, $\text{As}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, $\text{As}_{0.286}\text{S}_{0.714}$, $\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}$ и кружками для $\text{As}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, $\text{As}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{As}_{0.286}\text{Se}_{0.714}$.

[¶] E-mail: ppseregina@mail.ru

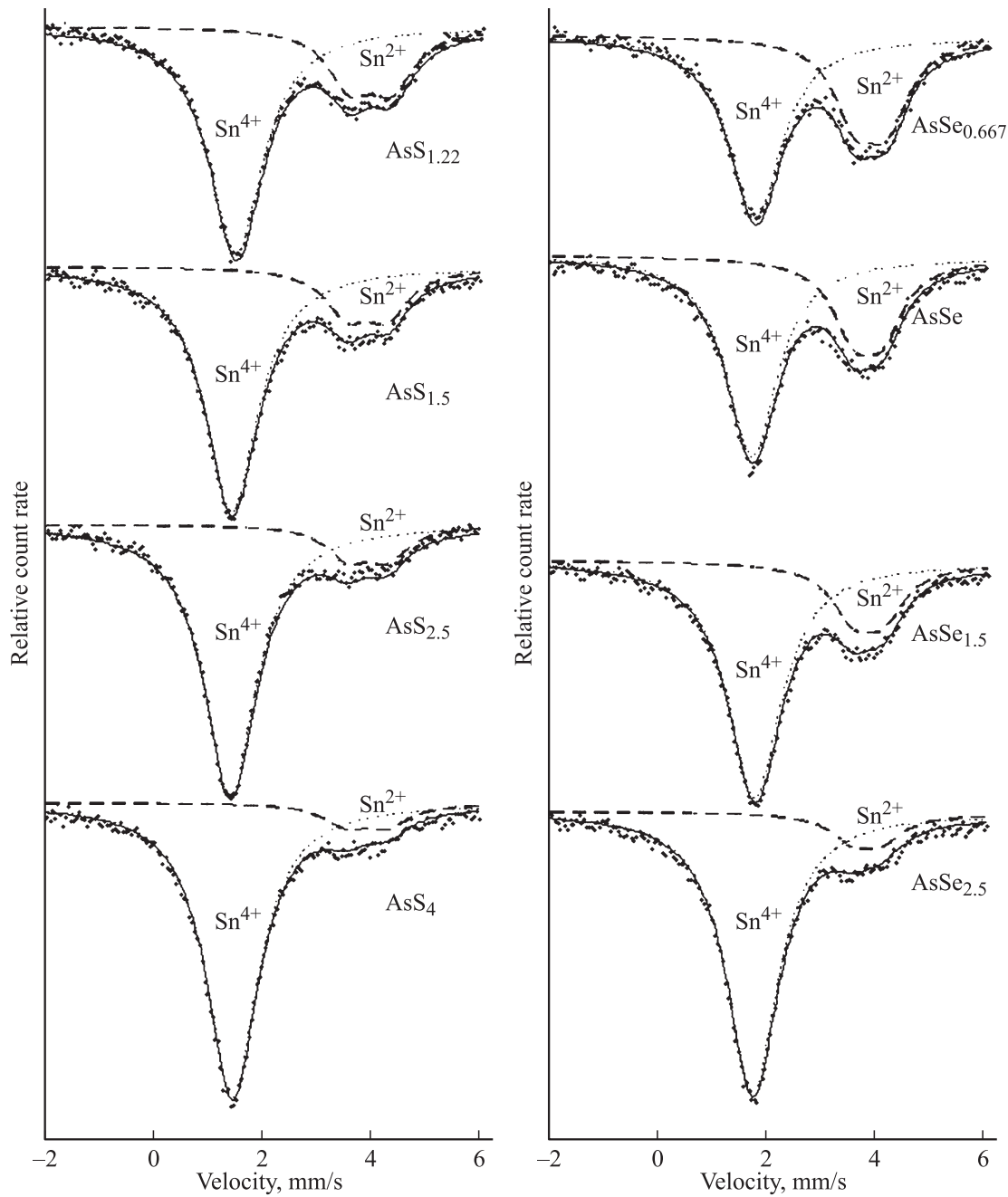


Рис. 2. Эмиссионные мёссбауэровские спектры ^{119}Sb стекол $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$. Показано разложение экспериментальных спектров на синглет, отвечающий центр Sn^{4+} , и квадрупольный дублет, отвечающий центрам Sn^{2+} .

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 металлмикроскопе МИМ-7 и инфракрасном микроскопе МИК-1. Мёссбауэровские источники готовили путем сплавления готовых стеклообразных образцов с безносительными препаратами ^{119}Sb и $^{119\text{m}}\text{Te}$, так что оценочная концентрация атомов сурьмы и теллура в образцах не превышала 10^{17} см^{-3} .

Количественный состав стекол $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа (RFA). С этой целью измерялись рентгенофлуоресцентные спектры стекол и для них определялись площади под $K_{\alpha 1,2}$ -линиями мышьяка S_{As} , серы S_{S} и селена S_{Se} , а также по соотношениям

$$x_{\text{RFA}} = \frac{S_{\text{As}}}{S_{\text{As}} + S_{\text{S}}}, \quad x_{\text{RFA}} = \frac{S_{\text{As}}}{S_{\text{As}} + S_{\text{Se}}} \quad (1)$$

определялись атомные доли мышьяка x_{RFA} . Здесь индекс „RFA“ означает, что значения x определены

Параметры эмиссионных мёссбауэровских спектров ^{119}Sb и $^{119\text{m}}\text{Te}$ при 80 К

Состав	x	Изотоп	IS , мм/с	QS , мм/с	G , мм/с	S , отн.ед.	IS , мм/с	G , мм/с	S , отн.ед.	IS , мм/с	G , мм/с	S , отн.ед.
			Центры Sn_3^{2+}				Центры Sn_6^{4+}			Центры Sn^0		
Стекло $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$	0.45	^{119}Sb	3.94	0.77	0.99	0.32	1.48	1.19	0.68			
	0.40		3.92	0.75	0.97	0.26	1.44	1.17	0.74			
	0.286		3.94	0.74	0.95	0.18	1.43	1.18	0.82			
	0.20		3.92	0.75	0.97	0.12	1.46	1.16	0.88			
Стекло $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$	0.60	^{119}Sb	3.85	0.58	0.92	0.45	1.75	1.16	0.55			
	0.50		3.83	0.53	0.94	0.39	1.73	1.14	0.61			
	0.40		3.81	0.55	0.96	0.28	1.75	1.18	0.72			
	0.286		3.82	0.52	0.97	0.14	1.74	1.15	0.86			
Стекло $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$	0.45	$^{119\text{m}}\text{Te}$					1.47	1.43	0.32	2.64	1.34	0.68
	0.40						1.47	1.42	0.28	2.65	1.35	0.72
	0.286						1.45	1.43	0.25	2.81	1.37	0.75
	0.20						1.48	1.40	0.22	3.01	1.36	0.78
Стекло $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$	0.60	$^{119\text{m}}\text{Te}$					1.71	1.38	0.30	2.66	1.35	0.70
	0.50						1.70	1.37	0.24	2.67	1.34	0.76
	0.40						1.72	1.35	0.19	2.67	1.33	0.81
	0.286						1.73	1.38	0.15	2.79	1.35	0.85
Кристалл SnS		^{119}Sn	3.44	0.90	0.80	1.00						
Кристалл SnS_2							1.30	1.05	1.00			
Кристалл SnSe			3.45	0.65	0.80	1.00						
Кристалл SnSe_2							1.65	0.95	1.00			
Кристалл SnAs										2.70	1.20	1.00
Погрешности			± 0.02	± 0.03	± 0.03	± 0.03	± 0.02	± 0.03	± 0.03	± 0.02	± 0.03	± 0.03

Примечание. IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, G — ширина спектральной линии на полувысоте, S — площадь под нормированным спектром.

из данных рентгенофлуоресцентного анализа с погрешностью ± 0.0002 . Затем строились зависимости $x_{\text{RFA}} = f(x)$. На рис. 1 приведены указанные зависимости для стекол $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ (измерения проводились при анодном напряжении 12.2 и 30 кВ соответственно). На эти зависимости кроме данных для стекол $\text{As}_{0.45}\text{S}_{0.55}$, $\text{As}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, $\text{As}_{0.286}\text{S}_{0.714}$, $\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}$ и $\text{As}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$, $\text{As}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{As}_{0.286}\text{Se}_{0.714}$ дополнительно нанесены экспериментальные значения x_{RFA} для стекол $\text{As}_{0.05}\text{S}_{0.95}$, $\text{As}_{0.1}\text{S}_{0.9}$, $\text{As}_{0.15}\text{S}_{0.85}$, $\text{As}_{0.22}\text{S}_{0.78}$, $\text{As}_{0.28}\text{S}_{0.72}$, $\text{As}_{0.37}\text{S}_{0.63}$, $\text{As}_{0.38}\text{S}_{0.62}$, $\text{As}_{0.39}\text{S}_{0.41}$ и $\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.98}$, $\text{As}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$, $\text{As}_{0.417}\text{Se}_{0.583}$. Видно, что для всех образцов зависимости между величинами x и x_{RFA} хорошо описываются полиномом второй степени, а некоторый разброс данных (особенно для стекол $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$) объясняется большей погрешностью в определении x по составу исходной шихты (не лучше, чем ± 0.001) по сравнению с погрешностью в определении x_{RFA} (не хуже чем ± 0.0002).

Эмиссионные мёссбауэровские спектры ^{119}Sn измерялись при 80 К. В качестве стандартного поглотителя использовался CaSnO_3 с поверхностной плотностью 0.1 мг/см^2 по изотопу ^{119}Sn . Исследуемые образцы халькогенидов мышьяка, легированные материнскими атомами ^{119}Sb и $^{119\text{m}}\text{Te}$, служили источниками. Изомерные сдвиги приводятся относительно поглотителя SnO_2 .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Материнские атомы ^{119}Sb

Мёссбауэровские спектры $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ представляют собой наложение одиночной уширенной линии, изомерный сдвиг которой типичен для шестикоординированных соединений четырехвалентного олова (Sn_6^{4+}), и плохо разрешенного квадрупольного дублета, изомерный сдвиг которого типичен для трехкоординированных соединений двухвалентного олова (Sn_3^{2+}) (см. рис. 2 и таблицу). Доля центров Sn_6^{4+} увеличивается с увеличением содержания в стекле атомов халькогена, и это коррелирует с ростом концентрации структурных единиц ($-\text{As}-\text{X}-\text{X}-\text{As}-$) с увеличением содержания в стекле атомов халькогена [3].

При интерпретации мёссбауэровских спектров $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ мы исходили из предположения изовалентного замещения атомами трехвалентной сурьмы атомов трехвалентного мышьяка в структурной сетке стекла. Методом ядерного квадрупольного резонанса на изотопе ^{75}As в структуре стеклообразных соединений As_2S_3 и As_2Se_3 наблюдается одна широкая

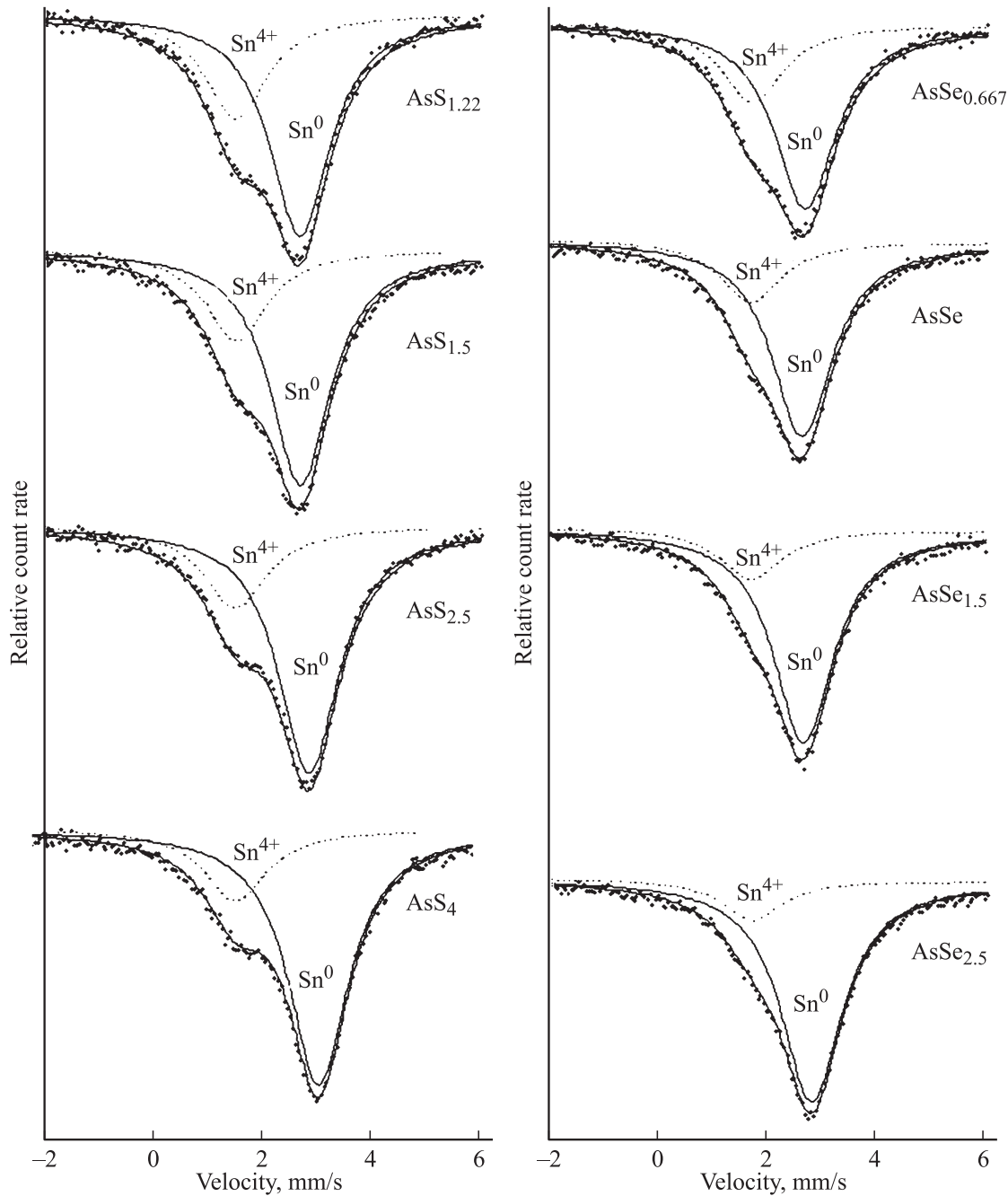
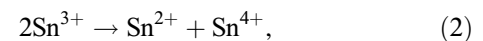


Рис. 3. Эмиссионные мёсбауэровские спектры ^{119m}Te стекол $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$. Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих центрам Sn^{4+} и центрам Sn^0 .

линия [4,5]. Таким образом, и в мёсбауэровских 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 ^{119m}Sn . Однако в действительности в этих спектрах наблюдаются два состояния атомов олова.

Для объяснения этого факта следует иметь в виду, что электронный распад ^{119}Sb сопровождается оже-процессом и появлением высокозаряженных дочерних атомов ^{119m}Sn . Эти атомы за время, много меньшее $\tau_0 \approx 18$ нс, переходят в зарядовое состояние, отвечаю-

щее зарядовому состоянию материнских атомов $^{119}\text{Sn}^{3+}$, и поскольку трехвалентное состояние не характерно для соединений олова, то протекает процесс диспропорционирования



который проявляется в мёсбауэровских спектрах $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ и $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$ в виде линий, отвечающих состояниям Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+} .

Уравнение (2) описывает поведение двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией

(U^- -центров). Идеология U^- -центров широко используется для объяснения электрических, термических и магнитных свойств аморфных материалов [1]. В частности, считается, что нейтральным состоянием U^- -центра в халькогенидных стеклообразных полупроводниках является X_3^0 -дефект, а заряженными состояниями — X_3^+ - и X_1^- -дефекты (здесь X — атом халькогена, нижний индекс обозначает координационное число, а верхний — заряд). Существенной особенностью U^- -центров является неустойчивость их промежуточного (однократно ионизованного) зарядового состояния. Каждой паре нейтральных центров энергетически выгодно распадаться на ионизованные центры:



Сравнивая уравнения (2) и (3), можно заключить, что состояние Sn_3^{2+} в мёссбауэровских спектрах $As_xS_{1-x} : ^{119}Sb$ отвечает однократно ионизованному акцептору, состояние Sn_6^{4+} отвечает однократно ионизованному донору, а неустойчивое состояние Sn^{3+} представляет собой нейтральное состояние амфотерного двухэлектронного центра олова с отрицательной корреляционной энергией.

3.2. Материнские атомы ^{119m}Te

Эмиссионные мёссбауэровские спектры стекол $As_xS_{1-x} : ^{119m}Te$ и $As_xSe_{1-x} : ^{119m}Te$ представляют собой наложение двух уширенных линий (см. рис. 3 и таблицу). Более интенсивная линия имеет изомерный сдвиг, который для стекол, обогащенных халькогеном, отвечает атомам олова, имеющим в своем окружении преимущественно атомы халькогена. Этот спектр следует приписать центрам олова Sn^0 , образовавшимся в структурной сетке стекла, построенной практически только из структурных единиц ($-As-X-X-As-$), после распада материнских атомов ^{119m}Te в узлах халькогена. С ростом содержания в стекле атомов мышьяка в структурной сетке стекла увеличивается число структурных единиц ($-As-X-As-$) [3], вследствие чего изомерный сдвиг этой линии изменяется, отражая появление в локальном окружении атомов олова и атомов мышьяка.

Для объяснения появления в мёссбауэровских спектрах стекол $As_xS_{1-x} : ^{119m}Te$ и $As_xSe_{1-x} : ^{119m}Te$ второй (менее интенсивной) линии следует иметь в виду, что образованию мёссбауэровского уровня ^{119m}Sn после распада ^{119m}Te предшествует двойной электронный захват, причем максимальная энергия отдачи испускания нейтрино для дочернего зонда составляет ~ 24 эВ. Это позволяет ожидать в мёссбауэровских спектрах $As_xS_{1-x} : ^{119m}Te$ и $As_xSe_{1-x} : ^{119m}Te$ появления состояний, отвечающих атомам ^{119m}Sn , смещенным из этих узлов. Менее интенсивная линия имеет изомерный сдвиг, зависящий от химической природы халькогена, и она отвечает центрам $^{119m}Sn^{4+}$, сместившихся за счет энергии отдачи из структурной сетки, образованной атомами халькогена.

4. Заключение

Примесные атомы ^{119m}Sn , образующиеся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в структуре стекол As_xS_{1-x} и As_xSe_{1-x} , локализуются в узлах мышьяка в зарядовых состояниях Sn^{2+} и Sn^{4+} и играют роль двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией. Доля Sn^{4+} увеличивается с ростом содержания атомов халькогена в стекле. Большая часть дочерних атомов ^{119m}Sn , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ^{119m}Te в стеклах As_xS_{1-x} и As_xSe_{1-x} , находится в узлах халькогенов, и они электрически неактивны. Значительная часть отдачи дочерних атомов в случае распада ^{119m}Te приводит к появлению смещенных атомов ^{119m}Sn .

Список литературы

- [1] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко. *Идентификация U^- -центров в кристаллических и стеклообразных полупроводниках и полуметаллах методом мёссбауэровской спектроскопии* (СПб., Наука, 2010).
- [2] Г.А. Бордовский, П.В. Гладких, М.Ю. Кожокар, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. *ФТП*, **44** (8), 1012 (2010).
- [3] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. *ФТП*, **43** (1), 7 (2009).
- [4] 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).
- [5] И.П. Корнева, Н.Я. Синявский, М. Ostafin, В. Nogaj. *ФТП*, **40** (9), 1120 (2006).

Редактор Т.А. Полянская

Impurity centres of tin in glass of chalcogenides of arsenic

G.A. Bordovsky, A.Yu. Dashina, A.V. Marchenko, P.P. Seregin, E.I. Terukov*

Herzen State Pedagogical University of Russia,
191186 St. Petersburg, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Atoms ^{119}Sn , formed after radioactive decay of impurity atoms ^{119}Sb in structure of glasses As_xS_{1-x} and As_xSe_{1-x} , are stabilised in the form of ions Sn^{2+} and Sn^{4+} in sites of arsenic and correspond ionized states of amphoteric the two-electronic centre with negative correlation energy (Sn^{2+} is ionized as acceptor, and Sn^{4+} — ionized the donor) whereas the neutral state of centre Sn^{3+} appears unstable. The fraction of state Sn^{4+} increases with increases fraction of chalcogenide in glass. Atoms ^{119m}Sn , formed after radioactive decay of impurity atoms ^{119m}Te in structure of glasses As_xS_{1-x} and As_xSe_{1-x} , are stabilised as sites chalcogenides (they electrically are inactive), and in arsenic sites, and the fraction last increases with decrease fraction of chalcogenide in glass.