

Спектры ядерного квадрупольного резонанса стеклообразных полупроводников

© И.П. Корнева[¶], Н.Я. Синявский, М. Ostafin*, В. Nogaj*

Балтийская государственная академия,
236019 Калининград, Россия

* A. Mickiewicz University,
61-614 Poznan, Poland

(Получена 11 января 2006 г. Принята к печати 13 января 2006 г.)

Представлены результаты исследования методом ядерного квадрупольного резонанса халькогенидных полупроводников составов As_2Se_3 и $As_{14}Sb_4Se_{27}$. Показано, что в образце стеклообразного As_2Se_3 , выдержанного в течение длительного времени при комнатной температуре, произошла частичная кристаллизация, в результате чего наблюдается изменение формы спектра ядерного квадрупольного резонанса. Впервые измерен спектр ^{75}As в стеклообразном $As_{14}Sb_4Se_{27}$ при температуре 77 К. Сделано предположение о возможном вкладе в широкую линию квадрупольного резонанса ядер ^{121}Sb или ^{123}Sb . Показано, что применение спектроскопии фурье-спин-эхо-изображений (nuclear spin-echo Fourier-transform mapping spectroscopy) для реконструкции очень широких линий ядерного квадрупольного резонанса не имеет преимуществ перед методом реконструкции по точкам из интегральной интенсивности сигналов эха.

PACS: 76.60.Gv, 61.43.Dq

Аморфные полупроводники, в частности халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), нашли широкое применение в современных технологиях, используются, например, в солнечных элементах, оптических устройствах памяти и т.д. [1,2]. Применение этих материалов требует понимания их физических свойств. В связи с этим структура аморфных полупроводниковых материалов и природа процессов в этих веществах являются в настоящее время предметом повышенного интереса. Однако в этих разупорядоченных материалах такие традиционные методы исследования, как нейтронная дифракция, дифракция рентгеновских лучей и некоторые другие, не всегда являются достаточно информативными. Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), судя по экспериментам, выполненным за последние годы [3–5], стал чрезвычайно полезным инструментом исследования множества материалов на основе халькогенов (сера, селен, теллур). В отличие от ядерного магнитного резонанса, частоты ядерного квадрупольного резонанса определяются электрическими взаимодействиями, поэтому метод позволяет не косвенно, а прямо изучать электрические поля на ядрах атомов. Исключительная чувствительность к малейшим изменениям электрических полей позволяет использовать ЯКР для исследования широкого круга проблем, связанных с внутри- и межмолекулярными взаимодействиями. Так, с помощью методов ЯКР можно получить информацию об окружении атомов, т.е. о локальной структуре, что очень важно для аморфных материалов, в которых отсутствует дальний порядок. Кроме того, с помощью ядерного квадрупольного резонанса можно судить и о динамических процессах, происходящих в стеклообразных полупроводниках. В частности, деталь-

ную информацию о структуре и свойствах этих материалов можно получить, анализируя форму линии ЯКР. Форма линии ЯКР очень чувствительна к малым изменениям в локальном порядке структуры стеклообразного полупроводника. Исследование методом ЯКР ^{75}As [5] стекол As_2Se_3 в виде объемного образца, тонкой пленки и волокна позволило по форме спектров сделать важные выводы об изменениях в структуре этих образцов, в частности об отсутствии в образце в форме волокна связи As–As.

Целями настоящей работы являлись: исследование влияния времени выдержки с момента приготовления образцов халькогенидных стекол As_2Se_3 на спектр ЯКР ^{75}As , исследование спектра ЯКР ^{75}As стеклообразного $As_{14}Sb_4Se_{27}$, который методом ЯКР к настоящему времени не изучался, и возможностей реконструкции очень широких линий ЯКР в этих аморфных материалах методами радиоспектроскопии.

В данной работе методом ЯКР ^{75}As исследован образец стеклообразного триселенида мышьяка (As_2Se_3), выдержанного в течение длительного времени, и проведено сравнение с результатами, полученными в [4]. Кроме того, впервые исследован стеклообразный $As_{14}Sb_4Se_{27}$. Оба образца до проведения эксперимента находились в кварцевой вакуумированной ампуле при комнатной температуре в течение более 20 лет. Перед проведением ЯКР-измерений объемное стекло измельчалось в порошок и помещалось в стандартную ампулу диаметром 10 см ЯКР-спектрометра.

Эксперимент был выполнен на импульсном ЯКР-фурье-спектрометре NQS-300 фирмы MBS ELECTRONICS с использованием двухимпульсной последовательности спинового эха Хана. Для исследованных образцов длительность первого импульса была 4–5 мкс, интервал между импульсами — 70–80 мкс, период повторения —

[¶] E-mail: kornev@albertina.ru

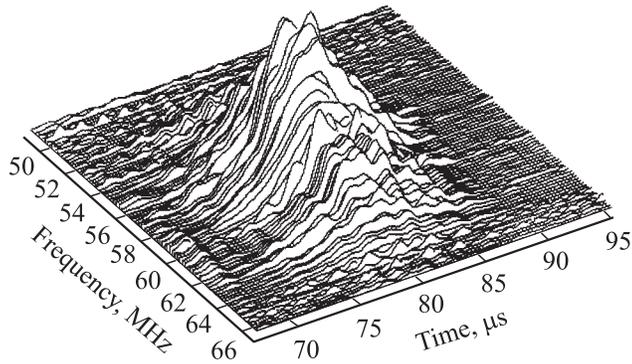


Рис. 1. Трехмерное изображение мощности сигналов эха после второго импульса на координатной плоскости частота–время для различных частот спектра ЯКР ^{75}As в As_2Se_3 .

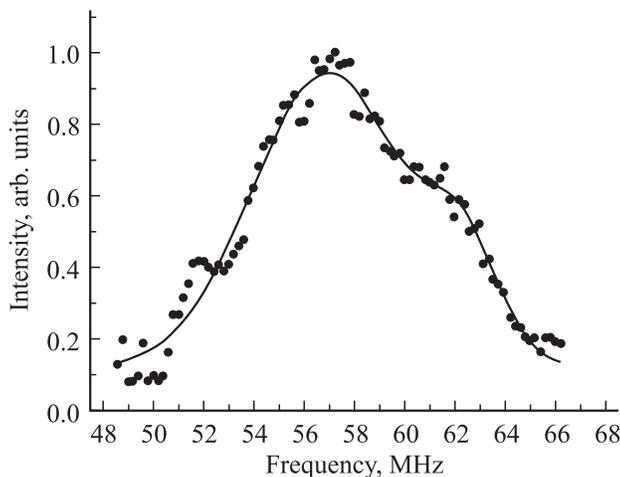


Рис. 2. Спектр ЯКР ^{75}As для As_2Se_3 при 77 К, полученный сложением интегральной интенсивности сигналов эха.

100 мс. Период дискретизации сигнала составлял 0.2 мкс, используемое число накоплений — 2000. Измерения выполнялись с перестройкой спектрометра по частоте с шагом 200 кГц. Все измерения проводились при температуре жидкого азота (77 К). Характерной особенностью исследованных стеклообразных полупроводников является очень широкий спектр ЯКР ^{75}As .

Совокупность сигналов спинового эха, полученных для стеклообразного As_2Se_3 в диапазоне частот 48–66 МГц, показана на рис. 1 в виде трехмерного изображения. Реконструкция очень широкого спектра была выполнена по точкам из интегральной интенсивности сигналов спинового эха. Чтобы уменьшить постоянную составляющую в спектре, интенсивность сигнала в каждой точке рассчитывалась как $I = \sqrt{I_{S+N} - I_N}$, где I_{S+N} — интегральная мощность сигнала с шумом, I_N — интегральная мощность шума (определяемая из хвоста сигнала эха). При этом использовались действительная и мнимая части сигнала. Полученный таким образом

спектр показан на рис. 2. Аппроксимация спектра суммой гауссианов

$$I = I_0 + I_1 \exp\left[-\frac{(v - v_{01})^2}{2\delta_1^2}\right] + I_2 \exp\left[-\frac{(v - v_{02})^2}{2\delta_2^2}\right] \quad (1)$$

дает следующие параметры: $I_0 = 0.12 \pm 0.02$, $I_1 = 0.82 \pm 0.02$, $I_2 = 0.29 \pm 0.03$, $v_{01} = (56.92 \pm 0.12)$ МГц, $v_{02} = (62.29 \pm 0.18)$ МГц, $\delta_1 = (3.00 \pm 0.13)$ МГц, $\delta_2 = (1.48 \pm 0.17)$ МГц.

Практически аналогичный вид имеет спектр при использовании для реконструкции амплитуд сигналов эха. Амплитуда каждого эха находилась из аппроксимации его гауссовой кривой.

Анализ спектра стеклообразного триселенида мышьяка, представленного на рис. 1 и 2, показал следующее. Основная структурная единица кристаллического As_2Se_3 представляет собой почти правильную пирамиду AsSe_3 с атомом мышьяка наверху и тремя атомами селена в основании. При объединении структурных единиц в кристалл у мышьяка существуют два неэквивалентных положения, а у селена три. Такие пирамидальные единицы сохраняются и в стеклообразном состоянии. Спектр ЯКР ^{75}As кристаллического триселенида мышьяка представляет собой две узкие линии с частотами $\nu_1 = 56.07$ МГц и $\nu_2 = 60.25$ МГц, соответствующими первому и второму неэквивалентным положениям атома мышьяка [4]. Сравнение спектров ЯКР для образцов, выдержанного в течение длительного времени и свежеприготовленного из работы [4], выявило различие их форм. Спектр свежеприготовленного стеклообразного триселенида мышьяка представляет собой симметричную кривую с центром между линиями ЯКР, соответствующими кристаллическому образцу (с частотами ν_1 и ν_2). В работах [4,5] спектр представлен гауссовой кривой.

На рис. 2 для образца халькогенидного стекла, изготовленного 20 лет назад, наблюдаются две широкие линии от обоих ядер мышьяка, причем один пик этого спектра соответствует частоте, на которой наблюдается первая резонансная линия кристаллического As_2Se_3 , а другой пик соответствует второй резонансной линии этого же кристалла. Таким образом, можно предположить, что со временем произошла перестройка структуры стеклообразного триселенида мышьяка, возможно, связанная с частичной кристаллизацией образца. Как известно, кристаллическая способность стекол системы As–Se невелика [6]. Однако из этой системы наибольшей способностью к кристаллизации обладает стеклообразный триселенид мышьяка, что и наблюдается в данном случае. Анализируя форму линии ЯКР ^{75}As , можно, таким образом, оценить степень кристаллизации.

Измеренный спектр ЯКР ^{75}As стеклообразного $\text{As}_{14}\text{Sb}_4\text{Se}_{27}$ представлен на рис. 3. Кривая, полученная из интегральных интенсивностей эха для различных ча-

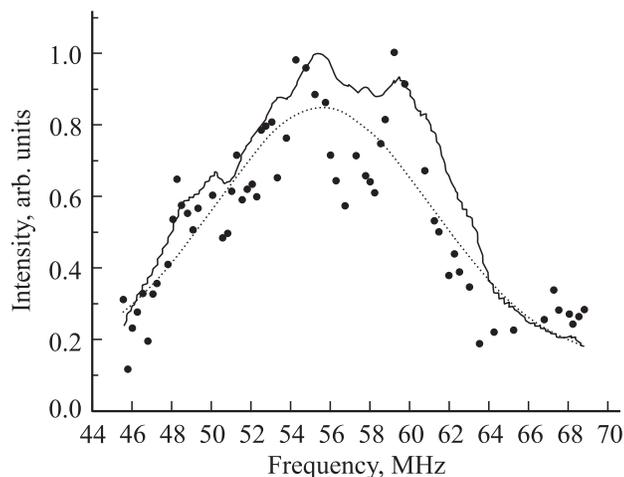


Рис. 3. Спектр ЯКР ^{75}As для $\text{As}_{14}\text{Sb}_4\text{Se}_{27}$ при 77 К. Точки — реконструкция по интегральной интенсивности эха, пунктирная — ее аппроксимация гауссовым пиком (2); сплошная кривая — метод NSEFTMS [7].

стот спектрометра, аппроксимирована гауссовым пиком

$$I = I_0 + \frac{I_1}{\delta\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\frac{(\nu - \nu_1)^2}{\delta^2}\right], \quad (2)$$

где $I_0 = 0.14 \pm 0.07$, $I_1 = 9.8 \pm 1.9$, $\nu_1 = (55.6 \pm 0.2)$ МГц, $\delta = (11.0 \pm 1.3)$ МГц.

Результат реконструкции спектра ЯКР ^{75}As методом спектроскопии фурье-спин-эхо-изображений (nuclear spin-echo Fourier-transform mapping spectroscopy, NSEFTMS) [7] также представлен на этом рисунке. Оказалось, что применение метода NSEFTMS для реконструкции очень широких линий ЯКР не имеет преимущества перед методом реконструкции по точкам из интегральной интенсивности сигналов эха.

Следует отметить, что интенсивность сигнала эха в случае $\text{As}_{14}\text{Sb}_4\text{Se}_{27}$ ниже, чем для предыдущего образца, и линия шире в области низких частот. Не исключено, что вклад в линию дает резонанс ядер ^{121}Sb (переход $1/2 \rightarrow 3/2$) или ^{123}Sb (переход $1/2 \rightarrow 3/2$). В работе [8] отмечается, что для составов с сурьмой именно эти переходы дают наиболее интенсивные линии.

Таким образом, показано, что в спектре ЯКР ^{75}As стеклообразного As_2Se_3 , выдержанного в течение длительного времени, наблюдаются две относительно широкие линии, соответствующие резонансным линиям кристаллического триселенида мышьяка, в отличие от свежеприготовленного образца, имеющего одну широкую линию. Это свидетельствует о частичной кристаллизации образца, степень которой можно определить, анализируя форму линий спектра. Впервые измерен спектр ЯКР ^{75}As в стеклообразном полупроводнике $\text{As}_{14}\text{Sb}_4\text{Se}_{27}$ при температуре 77 К. Сделано предположение о возможном вкладе в широкую линию резонанса ядер ^{121}Sb или ^{123}Sb . Показано, что применение спектроскопии фурье-спин-эхо-изображений для реконструкции очень

широких линий ЯКР не имеет преимуществ перед методом реконструкции из интегральной интенсивности сигналов эха.

Список литературы

- [1] V.M. Lyubin. In: *Nonsilver Photographic Processes* (Chimia, Leningrad, 1984) p. 193.
- [2] M. Klebanov. Proc SPIE, **2426**, 198 (1995).
- [3] P. Boolchand. Z. Naturforsch., **51a**, 572 (1996).
- [4] T. Su, P. Hari, E. Ahn, P.C. Taylor, P.L. Kuhns, W.G. Moulton, N.S. Sullivan. Phys. Rev. B, **67**, 085 203 (2003).
- [5] P. Hari, P.C. Taylor, K.A. Cerqua-Richardson, W.C. LaCourse. Phys. Rev. B, **51** (4), 2347 (1995).
- [6] З.У. Борисова. *Халькогенидные полупроводниковые стекла* (Л., Изд-во ЛГУ, 1983) с. 35.
- [7] A.P. Bussandri, M.J. Zuriaga. J. Magn. Reson., **131**, 224 (1998).
- [8] T.J. Bastow, H.J. Whitfield. J. Sol. St. Chem., **40**, 203 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

NQR spectra of glassy semiconductors

I.P. Korneva, N.Ya. Sinjavsky, M. Ostafin*, B. Nogaj*

Baltic State Academy,
236019 Kaliningrad, Russia

* A. Mickiewicz University,
61-614 Poznan, Poland

Abstract In the article results of research of chalcogenide semiconductors As_2Se_3 and $\text{As}_{14}\text{Sb}_4\text{Se}_{27}$ by nuclear quadrupole resonance methods are submitted. It is shown that in a sample of glassy As_2Se_3 aged for a long time at room temperature, there was a partial crystallization and therefore the change of the NQR line shape has been observed. For the first time ^{75}As NQR spectrum in glassy $\text{As}_{14}\text{Sb}_4\text{Se}_{27}$ is measured at 77 K. The assumption of possible contribution to wide NQR line of ^{121}Sb or ^{123}Sb nucleus resonance is made. It is shown that application of nuclear spin-echo Fourier-transform mapping spectroscopy (NSEFTMS) for reconstruction of very wide NQR lines has no advantage as compared to the method of reconstruction from integrated intensity of an echo signal.