

# Примесные центры олова в стеклообразных халькогенидах мышьяка

© Г.А. Бордовский, А.Ю. Дашина, А.В. Марченко, П.П. Серёгин<sup>¶</sup>, 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.)

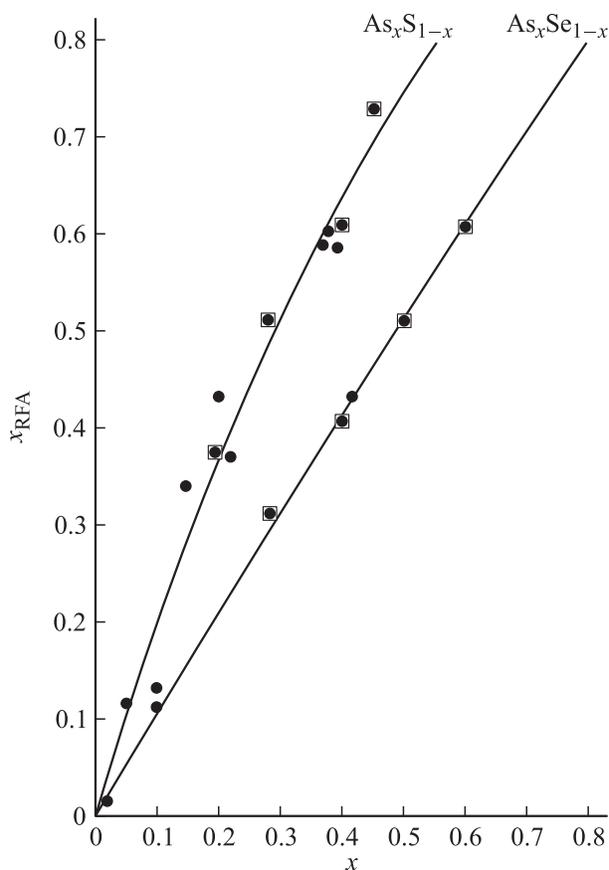
Атомы  $^{119}\text{Sn}$ , образующиеся после радиоактивного распада примесных атомов  $^{119}\text{Sb}$  в структуре стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ , стабилизируются в виде ионов  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в узлах мышьяка и отвечают ионизованным состояниям амфотерного двухэлектронного центра с отрицательной корреляционной энергией ( $\text{Sn}^{2+}$  является ионизованным акцептором, а  $\text{Sn}^{4+}$  — ионизованным донором), тогда как нейтральное состояние центра  $\text{Sn}^{3+}$  оказывается нестабильным. Доля состояний  $\text{Sn}^{4+}$  увеличивается с ростом содержания халькогена в стекле. Атомы  $^{119}\text{Sn}$ , 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  $^{119}\text{Sn}$  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  $^{119}\text{Sb}$  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  $^{119}\text{Sb}$ ), либо в структурную сетку, образованную атомами халькогена (материнские атомы  $^{119\text{m}}\text{Te}$ ). Предварительные результаты были опубликованы в работе [2].

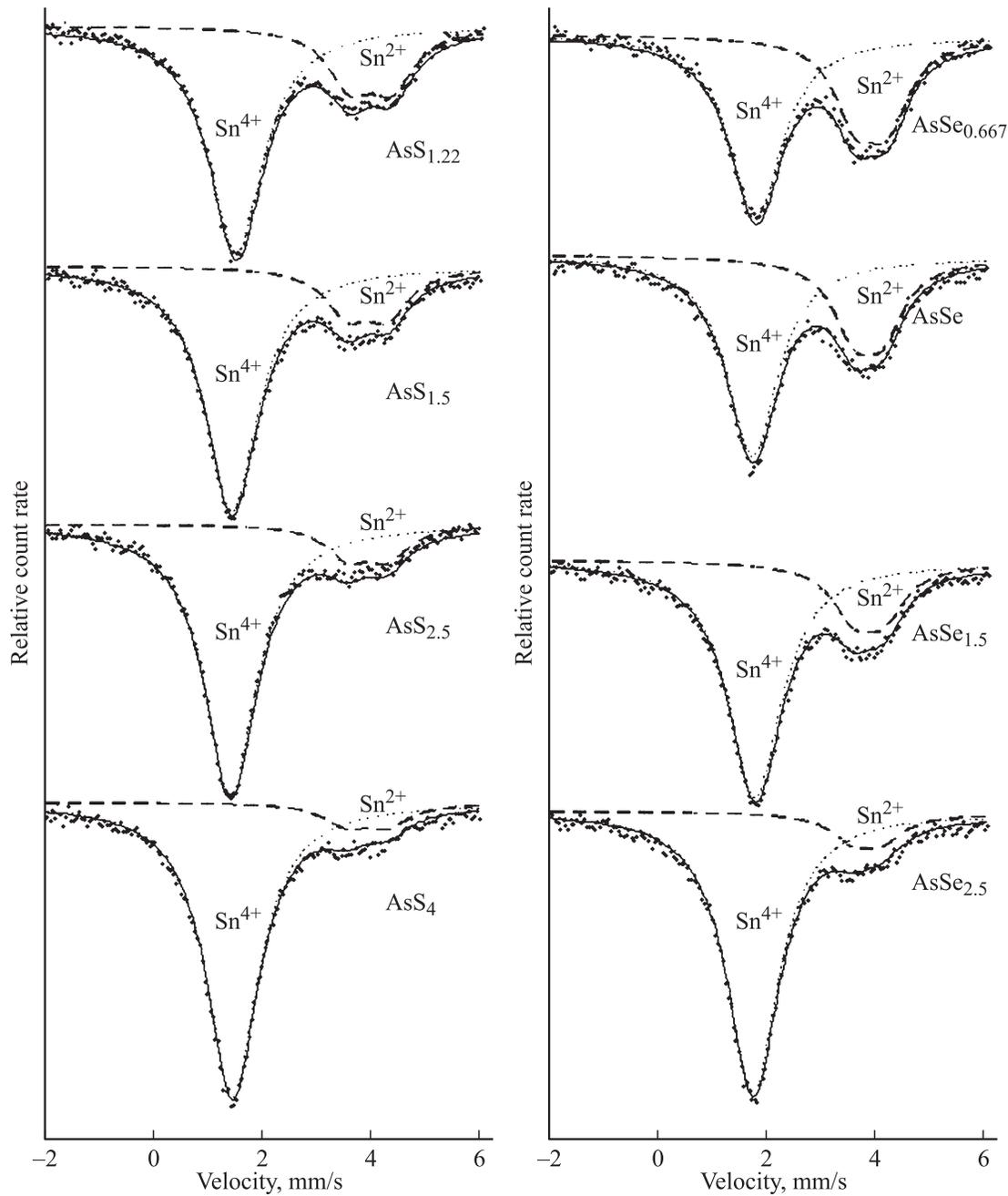
## 2. Методика эксперимента

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  $\pm 0.001$ , что соответствует точности взвешивания 5 мг для отдельных компонент при общей массе образца  $\sim 5$  г. Все стекла синтезировались в вакуумированных кварцевых ампулах при  $700^\circ\text{C}$ . Закалка расплава проводилась на воздухе. Стеклообразные корольки массой  $\sim 5$  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  $x_{\text{RFA}}$ , 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  $x_{\text{RFA}}$  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  $\text{As}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ ,  $\text{As}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ,  $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ ,  $\text{As}_{0.286}\text{Se}_{0.714}$ .

<sup>¶</sup> E-mail: ppseregina@mail.ru



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

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  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119\text{m}}\text{Te}$ , так что оценочная концентрация атомов сурьмы и теллура в образцах не превышала  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

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  $S_{\text{As}}$ , серы  $S_{\text{S}}$  и селена  $S_{\text{Se}}$ , 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  $x_{\text{RFA}}$ . Здесь индекс „RFA“ означает, что значения  $x$  определены

Параметры эмиссионных мёссбауэровских спектров  $^{119}\text{Sb}$  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 $\text{Sn}_3^{2+}$				Центры $\text{Sn}_6^{4+}$			Центры $\text{Sn}^0$		
Стекло $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$	0.45	$^{119}\text{Sb}$	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	$^{119}\text{Sb}$	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		$^{119}\text{Sn}$	3.44	0.90	0.80	1.00						
Кристалл $\text{SnS}_2$							1.30	1.05	1.00			
Кристалл SnSe			3.45	0.65	0.80	1.00						
Кристалл $\text{SnSe}_2$							1.65	0.95	1.00			
Кристалл SnAs										2.70	1.20	1.00
Погрешности			$\pm 0.02$	$\pm 0.03$	$\pm 0.03$	$\pm 0.03$	$\pm 0.02$	$\pm 0.03$	$\pm 0.03$	$\pm 0.02$	$\pm 0.03$	$\pm 0.03$

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

из данных рентгенофлуоресцентного анализа с погрешностью  $\pm 0.0002$ . 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  $x_{\text{RFA}}$  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  $x_{\text{RFA}}$  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  $\pm 0.001$ ) по сравнению с погрешностью в определении  $x_{\text{RFA}}$  (не хуже чем  $\pm 0.0002$ ).

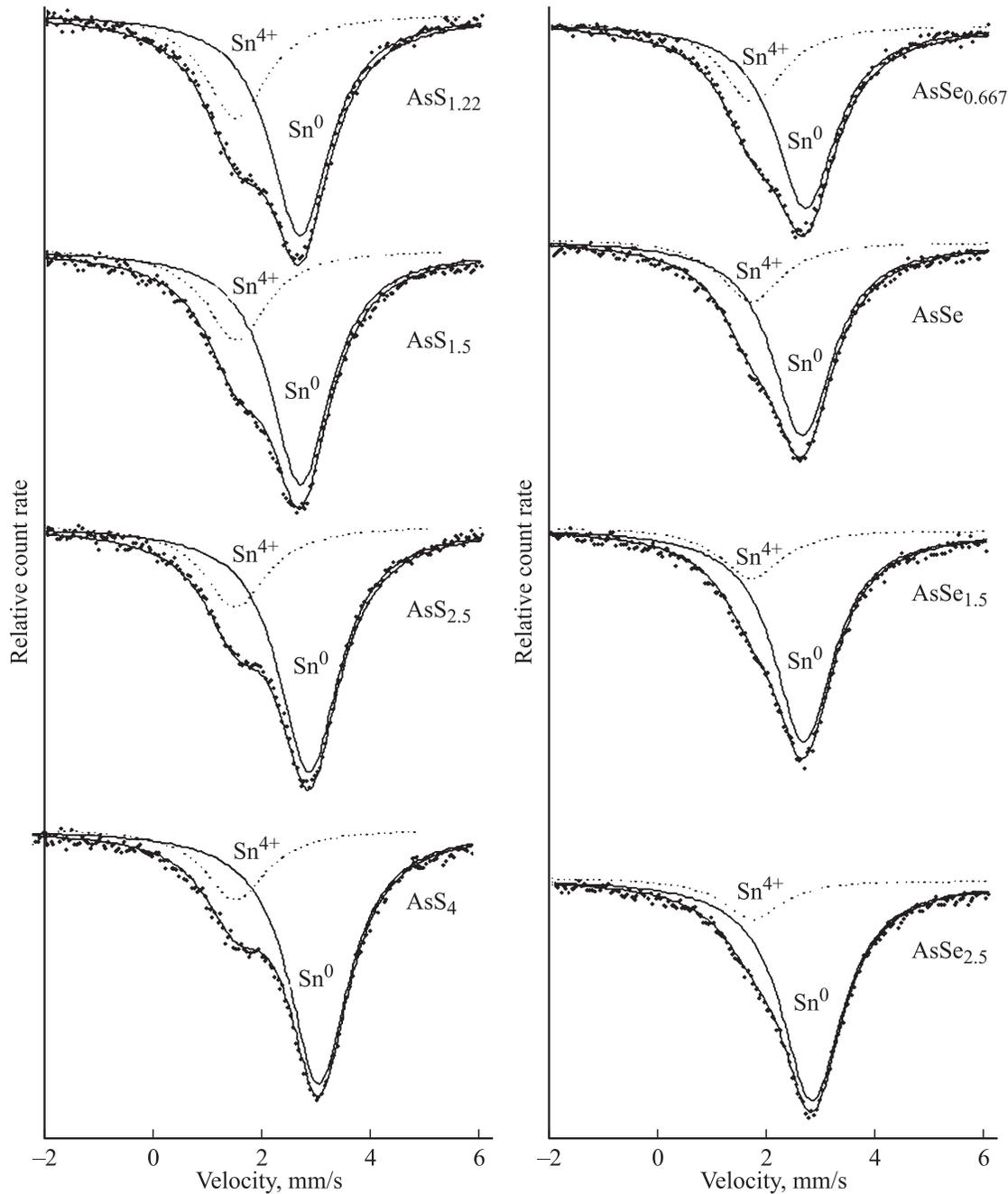
Эмиссионные мёссбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  измерялись при 80 К. В качестве стандартного поглотителя использовался  $\text{CaSnO}_3$  с поверхностной плотностью  $0.1 \text{ мг/см}^2$  по изотопу  $^{119}\text{Sn}$ . Исследуемые образцы халькогенидов мышьяка, легированные материнскими атомами  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119\text{m}}\text{Te}$ , служили источниками. Изомерные сдвиги приводятся относительно поглотителя  $\text{SnO}_2$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Материнские атомы $^{119}\text{Sb}$

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 ( $\text{Sn}_6^{4+}$ ), и плохо разрешенного квадрупольного дублета, изомерный сдвиг которого типичен для трехкоординированных соединений двухвалентного олова ( $\text{Sn}_3^{2+}$ ) (см. рис. 2 и таблицу). Доля центров  $\text{Sn}_6^{4+}$  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  $^{75}\text{As}$  в структуре стеклообразных соединений  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  наблюдается одна широкая

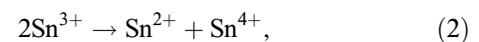


**Рис. 3.** Эмиссионные мёссбауэровские спектры  $^{119m}\text{Te}$  стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ . Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих центрам  $\text{Sn}^{4+}$  и центрам  $\text{Sn}^0$ .

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

Для объяснения этого факта следует иметь в виду, что электронный распад  $^{119}\text{Sb}$  сопровождается оже-процессом и появлением высокозаряженных дочерних атомов  $^{119m}\text{Sn}$ . 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 мёссбауэровских 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  $\text{Sn}_3^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ .

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 $^{119}Te$

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

## 4. Заключение

Примесные атомы  $^{119}Sn$ , 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  $^{119}Sn$ , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов  $^{119}Te$  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  $^{119}Te$  приводит к появлению смещенных атомов  $^{119}Sn$ .

## 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  $^{119}Sn$ , formed after radioactive decay of impurity atoms  $^{119}Te$  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.