

Исследование влияния аморфизации на локальную структуру халькогенидов мышьяка

© Г.А. Бордовский, 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 февраля 2008 г. Принята к печати 3 марта 2008 г.)

Методом мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{129}Te (^{129}I) изучено влияние аморфизации на симметрию локального окружения атомов халькогенов в соединениях As_2S_3 , As_2Se_3 и As_2Te_3 . В мёссбауэровских спектрах кристаллического As_2Te_3 3 состояния трехкоординированных атомов теллура оказываются неразличимыми. Аморфизация As_2Te_3 приводит к понижению локальной симметрии трехкоординированных состояний атомов теллура и к появлению двухкоординированных состояний в цепочках типа $-\text{As}-\text{Te}-\text{Te}-\text{As}-$. В структуре кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 два состояния двухкоординированных атомов халькогенов X в цепочках типа $-\text{As}-\text{X}-\text{As}-$ проявляются в уширении мёссбауэровских спектров. Аморфизация As_2S_3 и As_2Se_3 не сопровождается изменением локальной симметрии двухкоординированных атомов халькогенов в цепочках типа $-\text{As}-\text{X}-\text{As}-$, однако в структуре аморфного материала образуются двухкоординированные состояния атомов серы и селена в цепочках типа $-\text{As}-\text{X}-\text{X}-\text{As}-$.

PACS: 61.43.Fs, 76.80.+y, 78.66.Jg

Дискуссия о соотношении структур ближнего и дальнего порядка в кристаллической и аморфной фазах полупроводниковых соединений ведется длительное время, однако и в настоящее время эта проблема далека от решения [1]. Объясняется это тем, что возможности рентгеноструктурного анализа, как прямого метода исследования структуры аморфных тел, ограничены. Поэтому представляется целесообразным привлечение к исследованиям структуры аморфных материалов методов, которые были бы столь же чувствительны к ближнему окружению, как и дифракционные методы, но не так сильно зависели от наличия (или отсутствия) дальнего порядка. Одним из таких методов является мёссбауэровская спектроскопия, параметры спектров которой определяются в основном природой локального окружения мёссбауэровского атома [2].

Впервые возможности мёссбауэровской спектроскопии для исследования влияния аморфизации на симметрию локального окружения атомов в полупроводниках были продемонстрированы на примере соединения As_2Te_3 (использовался эмиссионный вариант спектроскопии на изотопе ^{129}I , см. обзорную статью [3]). При подобных исследованиях в качестве материнских изотопов возможно использование либо ^{129m}Te (период полураспада $T_{1/2} = 33$ сут), либо ^{129}Te ($T_{1/2} \approx 70$ мин). Источник ^{129m}Te , использованный в работах, описанных в обзоре [3], кроме интенсивного рентгеновского излучения, возникающего от конвертированного 106 кэВ-перехода в ^{129m}Te и понижающего экспериментальную величину искомого эффекта, обладает существенным недостатком — его невозможно получить с достаточно высокой удельной активностью для исследования соединений As_2S_3 и

As_2Se_3 в области малых концентраций изоэлектронной примеси теллура.

Все эти недостатки могут быть устранены при использовании в качестве материнского изотопа ^{129}Te . В данной работе методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{129}Te (^{129}I) изучено влияние аморфизации на локальную симметрию атомов халькогенов в халькогенидах мышьяка As_2S_3 , As_2Se_3 и As_2Te_3 .

Для приготовления мёссбауэровских источников нами использовался безносительный ^{129}Te (т.е. препарат теллура, содержащий практически только изотоп ^{129}Te без примеси других стабильных и радиоактивных изотопов теллура), который выделялся из равновесной смеси $^{129m}\text{Te} + ^{129}\text{Te}$. С этой целью обогащенный до 98% изотоп ^{128}Te облучался потоком нейтронов $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Облученный препарат растворялся в H_2O_2 и затем проводилось хроматографическое выделение ^{129}Te .

Мёссбауэровские источники на основе стеклообразных соединений As_2Te_3 , As_2S_3 и As_2Se_3 изготавливались путем плавления готовых соединений, причем в шихту добавлялся солянокислый раствор безносительного препарата ^{129}Te . Для перевода As_2Te_3 в стеклообразное состояние расплав выливался на полированную металлическую плиту, охлажденную жидким азотом. Стеклообразные As_2S_3 и As_2Se_3 получали закалкой расплава на воздухе. Рентгенофазовый анализ не показал в стеклообразных образцах присутствия кристаллической фазы.

Кристаллическое соединение As_2Te_3 получали путем плавления готового соединения (в шихту добавлялся солянокислый раствор безносительного препарата ^{129}Te) с последующим охлаждением расплава на воздухе. Кристаллический As_2S_3 был получен методом газотранспортных реакций, а кристаллический As_2Se_3 — путем отжига стекла. Проводилось диффузионное легирова-

[¶] E-mail: ppseregin@hotmail.ru

Параметры мёссбауэровских спектров $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$

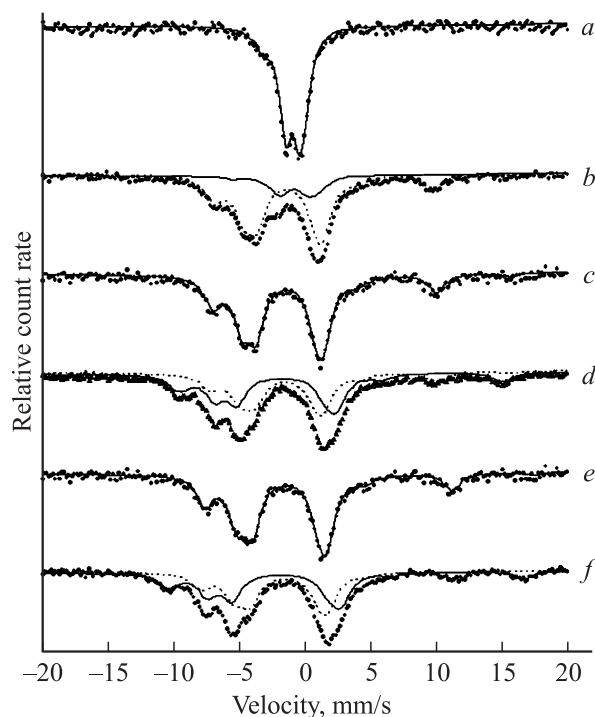
Соединение	Состояние	Узлы трехкоординированного халькогена в цепочках —As—X—As—				Узлы двухкоординированного халькогена в цепочках —As—X—As—				Узлы двухкоординированного халькогена в цепочках —As—X—X—As—			
		$IS, \text{мм/с}$	$C, \text{мм/с}$	$G, \text{мм/с}$	$S, \text{отн.ед.}$	$IS, \text{мм/с}$	$C, \text{мм/с}$	$G, \text{мм/с}$	$S, \text{отн.ед.}$	$IS, \text{мм/с}$	$C, \text{мм/с}$	$G, \text{мм/с}$	$S, \text{отн.ед.}$
As_2S_3	Кристалл	—	—	—	—	1.15	—44.5	1.52	1.0	—	—	—	—
As_2S_3	Стекло	—	—	—	—	1.18	—45.8	1.77	0.33	1.33	—65.1	1.76	0.67
As_2Se_3	Кристалл	—	—	—	—	1.16	—40.2	1.55	1.0	—	—	—	—
As_2Se_3	Стекло	—	—	—	—	1.19	—40.7	1.79	0.30	1.28	—59.2	1.79	0.70
As_2Te_3	Кристалл	1.15	+7.8	1.10	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
As_2Te_3	Стекло	1.14	+16.7	1.70	0.20	1.13	—39.2	1.70	0.80	—	—	—	—

Примечание. IS — изомерный сдвиг, погрешность $\pm 0.03 \text{ мм/с}$; C — постоянная квадрупольного взаимодействия, погрешность $\pm 0.07 \text{ мм/с}$; G — ширина спектральной линии на полувысоте, погрешность $\pm 0.05 \text{ мм/с}$; S — площадь под нормированным спектром, погрешность ± 0.05 .

ние кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 при температурах 550 К (для As_2S_3) и 630 К (для As_2Se_3).

Оценочная концентрация ^{129}Te во всех образцах была $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Мёссбауэровские спектры измерялись при 80 К на промышленном спектрометре MC-2201. Поглотителем служил K^{129}I с поверхностной плотностью 15 мг/см^2 по ^{129}I . Изомерные сдвиги приводятся относительно спектра KI . Типичные мёссбауэровские спектры представлены на рисунке.



Эмиссионные мёссбауэровские спектры $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$ соединений As_2Te_3 (a, b), As_2Se_3 (c, d) и As_2S_3 (e, f) в кристаллическом (a, c, e) и аморфном (b, d, f) состояниях. Показано разложение экспериментальных спектров аморфных материалов на компоненты I (пунктирные кривые) и II (сплошные кривые), соответствующие либо двух-, либо трехкоординированным атомам халькогенов.

При интерпретации эмиссионных мёссбауэровских спектров $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$ следует иметь в виду, что материнский изотоп ^{129}Te занимает положения атомов халькогенов. В исследуемых образцах происходит распад изомера ^{129}Te и образование 27.8 кэВ-уровня ^{129}I , время жизни которого $\sim 1.63 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Электронная оболочка образовавшегося атома йода успевает перестроиться в стационарное состояние за время $\sim 10^{-12} \text{ с}$. Однако его ближайшее окружение релаксирует за время $\sim 10^{-8} \text{ с}$ и за время жизни мёссбауэровского уровня ^{129}I не успевает измениться [2]. Следовательно, изомерный сдвиг эмиссионных мёссбауэровских спектров $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$ несет информацию о зарядовом состоянии атомов йода, а квадрупольное расщепление — о симметрии локального окружения атомов халькогенов.

Мёссбауэровский спектр $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$ кристаллического As_2Te_3 представляет собой плохо разрешенный квадрупольный мультиплет (рис. a). Его параметры приведены в таблице. Согласно рентгеноструктурным данным [4], в структуре кристаллического As_2Te_3 имеется три неэквивалентных равнозаселенных положения атомов теллура с координационным числом 3. Последнее обстоятельство объясняет причину появления квадрупольного расщепления с положительным значением постоянной квадрупольного взаимодействия C для мёссбауэровского спектра $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$ кристаллического As_2Te_3 . Однако различие в локальной симметрии трехкоординированных атомов теллура незначительно и именно поэтому в экспериментальном спектре не различаются указанные 3 состояния. Изомерный сдвиг спектра кристаллического As_2Te_3 близок к изомерному сдвигу спектра ^{129}I соединения AsI_3 [5], что указывает на то, что в структуре кристаллического As_2Te_3 атомы йода, образовавшиеся после радиоактивного распада ^{129}Te , образуют химические связи с атомами мышьяка в своем ближайшем окружении.

Аморфизация соединения As_2Te_3 приводит к резкому изменению тонкой структуры мёссбауэровского спектра $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$ — он представляет собой наложение двух спектров квадрупольных мультиплетов, различающихся знаком постоянной квадрупольного взаимодействия C

(рис. *b*). Параметры этих спектров приведены в таблице. Спектр с меньшим значением (по модулю) постоянной квадрупольного взаимодействия отвечает атомам ^{129}I , которые образуют химические связи с атомами мышьяка в своем ближайшем окружении. Для этого спектра наблюдается положительная величина C , и, следовательно, он относится к атомам ^{129}I , замещающим атомы трехкоординированного теллура. Аналогичные структурные единицы имеют место в кристаллическом As_2Te_3 , однако степень искажения для них в стекле значительно больше, что и приводит к большей величине C . Спектр с большим значением (по модулю) постоянной квадрупольного взаимодействия следует отнести к атомам ^{129}I , которые образуют химические связи с атомами мышьяка в своем ближайшем окружении. Для этого спектра наблюдается отрицательная величина C , и, следовательно, он относится к атомам ^{129}I , замещающим атомы двухкоординированного теллура в цепочках типа $-\text{As}-\text{Te}-\text{As}-$. Очевидно, что после радиоактивного превращения ^{129}Te дочерний атом йода в таких цепочках может образовать химическую связь только с атомами мышьяка. Таким образом, аморфизация As_2Te_3 сопровождается понижением локальной симметрии атомов теллура с координационным числом 3 и переходом значительной части атомов теллура в двухкоординированное состояние в цепочках типа $-\text{As}-\text{Te}-\text{As}-$.

Мёссбауэровские спектры $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$ кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 представляют собой хорошо разрешенный квадрупольный мультиплет (рис. *e* и *c*). Параметры спектров приведены в таблице. Изомерный сдвиг спектров отвечает атомам ^{129}I , образующим химические связи с атомами мышьяка в своем ближайшем окружении. Поскольку для этих спектров наблюдается отрицательная величина C , то они относятся к атомам ^{129}I , замещающим атомы двухкоординированного халькогена X в цепочках типа $-\text{As}-X-\text{As}-$. Согласно рентгеноструктурным данным [4], в структуре кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 имеются 2 неэквивалентных положения двухкоординированных атомов халькогена, но поскольку различие в локальной симметрии двух сортов атомов халькогена оказывается незначительным, существование двух состояний проявляется лишь в уширении экспериментальных спектров.

Аморфизация соединений As_2Se_3 и As_2S_3 приводит к изменению тонкой структуры мёссбауэровских спектров $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$ — они представляют собой наложение двух квадрупольных мультиплетов (рис. *d* и *f*). Параметры этих спектров приведены в таблице. Спектры с меньшим значением изомерного сдвига отвечают атомам ^{129}I , которые образуют химические связи с атомами мышьяка в своем ближайшем окружении. Для этих спектров наблюдается отрицательная величина C , и, следовательно, они относятся к атомам ^{129}I , замещающим атомы двухкоординированного халькогена в цепочках типа $-\text{As}-X-\text{As}-$. Аналогичные структурные единицы имеют место в кристаллических As_2Se_3 и As_2S_3 , причем степень искажения для них в кристалле и в стекле

одинакова, что и приводит к близости величин C для кристаллов и стекол. Спектры с большим значением изомерного сдвига следует отнести к атомам ^{129}I , которые образуют химические связи с атомами халькогена в своем ближайшем окружении (аналогичный изомерный сдвиг наблюдается для эмиссионных мёссбауэровских спектров $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$ в сере и селене [2]). Для этих спектров также наблюдается отрицательная величина C , и, следовательно, они относятся к атомам ^{129}I , замещающим атомы двухкоординированного халькогена в цепочках типа $-\text{As}-X-\text{As}-$. Очевидно, что после радиоактивного превращения ^{129}Te дочерний атом йода в таких цепочках образует химическую связь только с атомами халькогена. Следовательно, аморфизация As_2Se_3 и As_2S_3 не приводит к понижению локальной симметрии двухкоординированного халькогена в цепочках типа $-\text{As}-X-\text{As}-$, однако аморфизация сопровождается переходом значительной части атомов халькогена в координированное состояние в цепочках типа $-\text{As}-X-X-\text{As}-$.

Таким образом, в структуре кристаллического As_2Te_3 различные состояния трехкоординированных атомов теллура не различаются в мёссбауэровских спектрах $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$. Аморфизация As_2Te_3 приводит к понижению локальной симметрии трехкоординированных состояний атомов теллура и к появлению двухкоординированных состояний теллура в цепочках типа $-\text{As}-\text{Te}-\text{As}-$. В мёссбауэровских спектрах оказывается возможной идентификация обоих состояний атомов теллура. В структуре кристаллических As_2Se_3 и As_2S_3 2 состояния двухкоординированных атомов халькогенов в цепочках типа $-\text{As}-X-\text{As}-$ проявляются в уширении мёссбауэровских спектров, а аморфизация этих соединений не сопровождается понижением локальной симметрии таких атомов халькогенов. Однако в структуре аморфного материала реализуются двухкоординированные состояния атомов серы и селена в цепочках типа $-\text{As}-X-X-\text{As}-$.

Список литературы

- [1] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [2] П.П. Серегин. *Физические основы мёссбауэровской спектроскопии* (СПб., СПбГПУ, 2002).
- [3] П.П. Серегин, А.А. Андреев. В кн.: *Мёссбауэровская спектроскопия замороженных растворов* (М., Мир, 1998).
- [4] А. Фельд. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М., Мир, 1986).
- [5] Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро, А.В. Марченко, П.П. Серегин. *Физика и химия стекла*, **33** (5), 641 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

Studied of influence amorphycity on local structure chalcogenides of arsenic

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

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

Abstract Influence amorphycity on symmetry of a local environment of atoms chalcogenide in compounds As_2S_3 , As_2Se_3 and As_2Te_3 has been studied by a method Mossbauer spectroscopy on an isotope $^{129}Te(^{129}I)$. In Mossbauer spectra crystal As_2Te_3 three states of 3-co-ordinated atoms of tellurium do not differ. Amorphycity As_2Te_3 results in reduction of local symmetry of 3-co-ordinated states of atoms of tellurium and to occurrence of 2-co-ordinated states in chains of type $-As-Te-Te-As-$. In structure crystal As_2S_3 and As_2Se_3 two states of 2-co-ordinated atoms chalcogenide X in chains of type $-As-X-As-$ it is shown in broadening Mossbauer spectrum. Amorphycity As_2S_3 and As_2Se_3 it is not accompanied by change of local symmetry of 2-co-ordinated atoms chalcogenide in chains of type $-As-X-As-$, however in structure of an amorphous material 2-co-ordinated states of atoms of sulfur and selenium in chains of type $-As-X-X-As-$ are formed.