Н. И. Анисимова, А. В. Марченко, И. А. Дземидко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМОРФИЗАЦИИ НА ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ АТОМОВ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ МЫШЬЯКА МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{129}Te(^{129}I)$ изучено влияние аморфизации на симметрию локального окружения атомов халькогенов в соединениях As_2S_3, AsS, As_2Se_3, AsSe и As_2Te_3. В мессбауэровских спектрах кристаллического As_2Te_3 три 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 (-As-Te-Te-As-). В структуре кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 два состояния двухкоординированных атомов халькогенов X в цепочках типа (-As-X-As-) проявляется в уширении мессбауэровских спектров. Аморфизация As_2S_3 и As_2Se_3 не сопровождается изменением локальной симметрии двухкоординированных атомов халькогенов в цепочках типа (-As-X-As-), однако в структуре аморфного материала образуются двухкоординированные состояния атомов серы и селена в цепочках типа (-As-X-X-As-). Два состояния атомов халькогенов наблюдаются и в стеклах AsSe и AsS, причем, доля двухкоординированного состояния увеличивается при переходе от As_2S_3 (As_2Se_3) к AsS (AsSe).

Ключевые слова: аморфизация, локальная структура, халькогенидное стекло, мессбауэровская спектроскопия.

N. Anisimova, A. Marchenko, I. Dzemidko

A STUDY OF AMORPHISATION IMPACT ON THE LOCAL ENVIRONMENT OF ATOMS IN CHALCOGENIDES ARSENIC BY THE METHOD MOSSBAUER SPECTROSCOPY

The impact of amorphysation on the symmetry of a local environment of chalcogenide atoms in compounds As_2S_3, AsS, As_2Se_3, AsSe and As_2Te_3 has been studied by the method of 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. As_2Te_3 amorphysation results in the reduction of local symmetry of 3 co-ordinated states of tellurium atoms and in the emergence of 2 co-ordinated states in the chains of type (-As-Te-Te-As-). In the structure of crystal As_2S_3 and As_2Se_3, two states of 2 co-ordinated atoms of chalcogenide X in the chains of type (-As-X-As-) are identified broadening Mossbauer spectrum. The amorphysation of As_2S_3 and As_2Se_3 is not accompanied by the change of local symmetry of 2 co-ordinated atoms of chalcogenide in the chains of type (-As-X-As-), however in the structure of an amorphous material 2 co-ordinated states of atoms of sulfur and selenium in the chains of type (-As-X-X-As-) are formed.

Key words: amorphicity, local structure, chalcogenide glass, Mossbauer spectroscopy.

Длительное время ведется дискуссия о соотношении структуры ближнего порядка в кристаллической и аморфной фазах полупроводниковых соединений, однако и в настоящее время эта проблема далека от решения [5, с. 98]. В пер-

вую очередь, это объясняется тем, что возможности прямого метода исследования структуры аморфных тел (рентгеноструктурного анализа) ограничены. В этой связи 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. Таким методом, в частности, является мессбауэровская спектроскопия, параметры спектров которой определяются в основном природой локального окружения мессбауэровского атома [3, с. 31].

Первая попытка реализовать возможности мессбауэровской спектроскопии для исследования влияния аморфизации на симметрию локального окружения атомов в полупроводниках относилась к соединению As_2Te_3 (использовался эмиссионный вариант спектроскопии на изотопе ^{129}I (см. обзорную статью [2, с. 245]). При подобных исследованиях в качестве материнских изотопов возможно использование либо ^{129m}Te (период полураспада $T_{½}$ = 33 дням), либо ^{129}Te ($T_{½}$ ~ 70 мин). Источник ^{129m}Te, использованный в работах, кроме интенсивного рентгеновского излучения, возникающего от конвертированного 106 кэВ-перехода в ^{129m}Te и понижающего экспериментальную величину 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, и в настоящей работе методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на ядрах $^{129}Te(^{129}I)$ изучено влияние аморфизации на локальную симметрию атомов халькогенов в халькогенидах мышьяка As_2Te_3, As_2Se_3, As_2S_3, AsSe и AsS.

Для приготовления мессбауэровских 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}Te + ^{129}Te. С этой целью обогащенный до 98% изотоп ^{128}Te облучался потоком нейтронов ~$2{,}10^{20}$ см$^{-2}$, облученный препарат растворялся в H_2O_2, и затем проводилось хроматографическое выделение ^{129}Te.

Соединение As_2Te_3 готовилось сплавлением исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах, причем в шихту добавлялся солянокислый раствор безносительного препарата ^{129}Te. Кристаллический сплав As_2Te_3 получали охлаждением расплава на воздухе. Для перевода As_2Te_3 в стеклообразное состояние расплав выливался на полированную металлическую плиту, охлажденную жидким азотом. Рентгенофазовый анализ не показал в стеклообразных образцах присутствия кристаллической фазы.

Стеклообразные пленки As_2S_3, AsS, As_2Se_3 и AsSe готовились методом термического испарения в вакууме (толщина пленок составляла ~1 мкм). Рентгенофазовый анализ не показал в пленках присутствия кристаллической фазы. Затем следовало диффузионное легирование пленок: на поверхность пленки наносился солянокислый раствор безносительного препарата ^{129}Te и после высушивания проводился отжиг при температуре несколько ниже температуры стеклования в течение одного часа в вакуумированных ампулах.

Кристаллический As_2S_3 был получен методом газотранспортных реакций, а кристаллический As_2Se_3 — путем отжига стекла. Затем проводилось их диффузионное легирование по методике, описанной для аморфных пленок при температурах 550 К (для As_2S_3) и 630 К (для As_2Se_3). Оценочная концентрация ^{129}Te в образцах была 10^{16}–10^{17} см$^{-3}$.

Мессбауэровские спектры снимались при 80 К на промышленном спектрометре МС-2201. Поглотителем служил К^{129}I с поверхностной плотностью 15 мг/см^2 по ^{129}I. Изомерные сдвиги приводятся относительно спектра KI. Время снятия спектров составляло около трех периодов полураспада ^{129}Te. Типичные мессбауэровские спектры представлены на рис. 1.

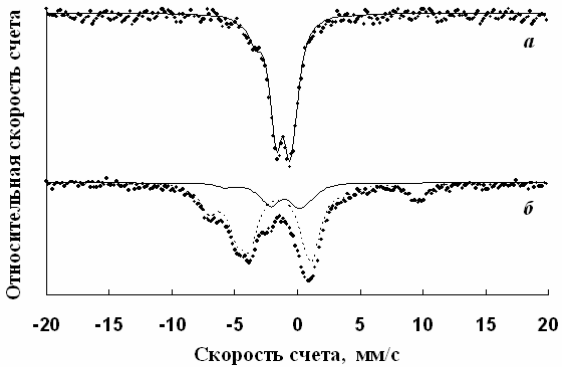

Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{129}Te(^{129}I)
а — кристаллического и *б* — стеклообразного As_2Te_3

При интерпретации эмиссионных мессбауэровских спектров ^{129}Te(^{129}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 ~1,63·10^{-8} с. Электронная оболочка образовавшегося атома йода успевает перестроиться в стационарное состояние за время ~10^{-12} с, однако его ближайшее окружение релаксирует за время ~10^{-8} с и за время жизни мессбауэровского уровня ^{129}I не успевает измениться. Следовательно, изомерный сдвиг эмиссионных мессбауэровских спектров ^{129}Te(^{129}I) несет информацию о зарядовом состоянии атомов йода, а квадрупольное расщепление — о симметрии локального окружения атомов халькогенов.

Мессбауэровский спектр ^{129}Te(^{129}I) кристаллического As_2Te_3 представляет собой плохо разрешенный квадрупольный мультиплет (см. рис. 1, *а*). Его параметры сведены в таблицу. Согласно рентгеноструктурным данным [4, с. 114], в структуре кристаллического As_2Te_3 имеются два кристаллографически не эквивалентных положения атомов теллура с координационными числами 2 и 3, так что локальная симметрия обоих атомов отличается от кубической. Последнее обстоятельство объясняет причину появления квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра ^{129}Te(^{129}I) кристаллического As_2Te_3. Однако различие в локальной симметрии двух- и трехкоординированных атомов теллура незначительно и именно поэтому в экспериментальном спектре не различаются эти состояния. Изомерный сдвиг спектра кристаллического As_2Te_3 близок к изо-

мерному сдвигу спектра ^{129}I соединения AsI_3 (IS = 1,02 мм/с [1, с. 641], а это указывает на то, что в структуре кристаллического As_2Te_3 атомы йода, образовавшиеся после радиоактивного рапада ^{129}Te, образуют химические связи с атомами мышьяка в своем ближайшем окружении.

Аморфизация соединения As_2Te_3 приводит к резкому изменению тонкой структуры мессбауэровского спектра $^{129}Te(^{129}I)$ — он представляет собой наложение двух квадрупольных мультиплетов, различающихся знаком постоянной квадрупольного взаимодействия (рис. 1, *б*). Эти спектры отвечают атомам ^{129}I, образовавшимся в положениях атомов теллура с координационными числами 2 и 3. Если исходить из локальной структуры стеклообразного As_2Te_3, полученной методом рентгеноструктурного анализа [4, с. 114], то атомам ^{129}I, замещающим двухкоординированные атомы теллура, отвечает спектр с меньшим значением постоянной квадрупольного взаимодействия C, а атомам ^{129}I, замещающим атомы трехкоординированного теллура, отвечает спектр с большим значением C (параметры этих спектров сведены в таблицу). Таким образом, аморфизация As_2Te_3 сопровождается понижением локальной симметрии атомов теллура с координационными числом 2 и атомов теллура с координационным числом 3. Различие в величинах изомерных сдвигов спектров ^{129}I в двух положениях атомов теллура в стекле позволяет предположить, что атомы йода в положении двухкоординированного теллура образуют химические связи только с атомами мышьяка, тогда как в положении трехкоординированного теллура они образуют химические связи как с атомами мышьяка, так и с атомами теллура (в частности, изомерный сдвиг эмиссионного мессбауровского спектра $^{129}Te(^{129}I)$ теллура составляет IS = 1,21 мм/с).

Мессбауэровские спектры $^{129}Te(^{129}I)$ кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 представляют собой хорошо разрешенный квадрупольный мультиплет (см. рис. 2, *а* и 3, *а*). Параметры спектров сведены в таблицу. Согласно рентгеноструктурным данным [4, с. 114], в структуре кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 имеются два кристаллографически неэквивалентных положения двухкоординированных атомов халькогена, т. е. локальная симметрия обоих атомов отличается от кубической.

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров $^{129}Te(^{129}I)$

Соединение	Состояние	Узлы двухкоординированного халькогена				Узлы трехкоординированного халькогена			
		IS	C	G	S	IS	C	G	S
1,15	Кристалл		–44,5	1,52	1,0				
As_2S_3	Стекло	1,20	–46,0	1,75	0,52	1,32	–64,9	1,75	0,48
AsS	Стекло	1,19	–45,9	1,75	0,68	1,31	–64,8	1,75	0,32
As_2Se_3	Кристалл	1,16	–40,2	1,55	1,0				
As_2Se_3	Стекло	1,21	–40,8	1,80	0,49	1,29	–59,1	1,80	0,51
AsSe	Стекло	1,19	–40,7	1,80	0,65	1,32	–59,2	1,80	0,35
As_2Te_3	Кристалл	1,25	+7,8	1,10	1,0				
As_2Te_3	Стекло	1,13	–39,2	1,70	0,80	1,23	+16,7	1,70	0,20
Погрешности		±0,02	±0,05	±0,05	±0,03	±0,02	±0,05	±0,05	±0,03

Примечание. IS, мм/с — изомерный сдвиг относительно спектра KI; C, мм/с — постоянная квадрупольного взаимодействия; G, мм/с — ширина спектральной линии на полувысоте; S, отн. ед. — площадь под нормированным спектром.

Это объясняет причину появления квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра атомов ^{129}I, локализованных в узлах халькогена кристаллических решеток As_2S_3 и As_2Se_3. Поскольку различие в локальной симметрии двух сортов атомов халькогена оказывается незначительным, поэтому существование двух состояний проявляется лишь в уширении экспериментальных спектров.

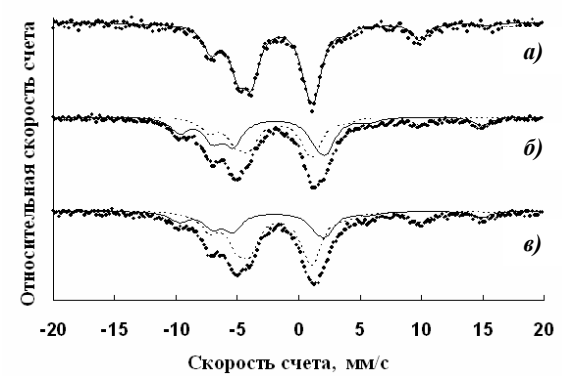

Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{129}Te(^{129}I)$: *а* — кристаллического As_2Se_3, *б* — стеклообразного As_2Se_3 и *в* — стеклообразного AsSe. Показано разложение экспериментальных спектров стекол на компоненты *I* (пунктирная кривая) и *II* (сплошная кривая), соответствующие двух- и трехкоординированным атомам серы

Аморфизация соединений As_2S_3 и As_2Se_3 приводит к изменению тонкой структуры мессбауэровских спектров $^{129}Te(^{129}I)$ — они представляют собой наложение двух квадрупольных мультиплетов (рис. 2, *б* и 3, *б*). Как и в случае стеклообразного As_2Te_3, эти спектры отвечают атомам ^{129}I, образовавшимся в положениях атомов халькогенов с координационными числами 2 и 3. Если исходить из картины локальной структуры стеклообразных As_2S_3 и As_2S_3, описанной в работе [4, с. 114], то атомам ^{129}I, замещающим двухкоординированные атомы серы и селена, отвечают спектры с меньшим значением C, а атомам ^{129}I, замещающим трехкоординированные атомы серы и селена, отвечает спектр с большим значением C (параметры этих спектров сведены в таблицу).

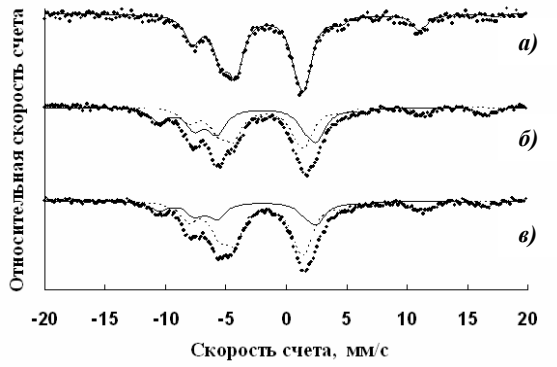

Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{129}Te(^{129}I)$: *а* — кристаллического As_2S_3, *б* — стеклообразного As_2S_3 и *в* — стеклообразного AsS. Показано разложение экспериментальных спектров стекол на компоненты *I* (пунктирная кривая) и *II* (сплошная кривая), соответствующие двух- и трехкоординированным атомам серы

Два состояния атомов халькогенов наблюдаются и в эмиссионных мессбауэровских спектрах $^{129}Te(^{129}I)$ стекол AsS и AsSe (см. рис. 2, *в* и 3, *в*), однако, как видно из таблицы, доля двухкоординированного состояния увеличивается при переходе от As_2X_3 к AsX (здесь X — атомы серы или селена).

Таким образом, в структуре кристаллического As_2Te_3 двух- и трехкоординированные состояния атомов теллура не различаются в мессбауэровских спектрах $^{129}Te(^{129}I)$, а аморфизация As_2Te_3 приводит к понижению локальной симметрии обоих состояний атомов теллура, причем оказывается возможной идентификация в мессбауэровских спектрах $^{129}Te(^{129}I)$ обоих состояний атомов теллура. В структуре кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 два состояния двухкоординированных атомов халькогенов проявляются в уширении мессбауэровских спектров, а аморфизация As_2S_3 и As_2Se_3 не сопровождается понижением локальной симметрии двухкоординированных атомов халькогенов, однако в структуре аморфного материала реализуются трехкоординированные состояния атомов серы и селена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бордовский Г. А., Кастро Р. А., Марченко А. В., Серегин П. П.* Структура и физико-химические свойства стекол $(AsSJ)_{1-x}(As_2S_3)_x$ и $(AsSeJ)_{1-x}(As_2Se_3)_x$ // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. Вып. 5. С. 641–644.

2. *Серегин П. П., Андреев А. А.* Применение эффекта Мессбауэра в исследованиях стеклообразных материалов // Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов. — М.: Мир, 1998. — 440 с.

3. *Серегин П. П.* Физические основы мессбауэровской спектроскопии. — СПб.: Изд-во СПб ГПУ, 2002. — 169 с.

4. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганическое твердые тела. — М.: Мир, 1986. — 558 с.

5. *Цэндин К. Д.* Примесные и дефектные электронные состояния в легированных ХСП // Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. — СПб.: Наука, 1996. — 545 с.