

УДК 621.315.592

АНАЛИЗ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ^{57}Fe В ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$

И.М. АСКЕРОВ

*Азербайджанский Инженерно-Строительный Университет,
Баку, ул. А. Султановой, 5
(Поступило 22.10.95)*

Анализируются результаты исследования электронной структуры примесных атомов железа в кристаллах $\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$ по методу ЯГР. На основе полученных спектров определены: изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление и эффективная дебаевская температура. Установлено, что примесные атомы железа входят в кристаллическую решетку $\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$ и обладают конфигурацией $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$.

Проблема "нелегируемости" привлекла к себе внимание после того, как мессбауэровские данные по примесям в $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ были интерпретированы как доказательство растворения железа и олова в нормальных валентных состояниях с образованием химических связей [1]. Показано, что введение примесных атомов железа в In_2Te_3 не приводит к появлению примесной проводимости, а атомы железа в форме Fe^{2+} образуют ассоциаты со структурными дефектами в решетке In_2Te_3 . Отсутствие влияния железа на проводимость In_2Te_3 объясняется появлением в легированном материале ионов In^{2+} , способствующих фиксации уровня Ферми в середине запрещенной зоны.

В связи с повышенным интересом к природе примесных атомов в полупроводниках типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ нам представлялось целесообразным провести мессбауэровские исследования Ga_2Se_3 и Ga_2S_3 легированных железом.

Поликристаллические слитки Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 , легированные железом, синтезировались путем сплавления исходных компонент при 1400 К в течение 8 часов в откачанных до 10^{-3} торр. кварцевых ампулах.

Использовалось металлическое железо, обогащенное ^{57}Fe до 96%. Все образцы проверялись на однофазность рентгеноструктурным анализом. Элементный химический состав количественно определялся атомно-адсорбционным методом.

Мессбауэровские спектры ядерного γ - резонанса (ЯГР) получены при температурах 10, 80 и 295 К на установке ЯГРС-4М с источником

^{57}Co в Pd , изомерные сдвиги определены относительно $\alpha\text{-Fe}$. Толщина поглотителей составляла $30 \div 120 \text{ мг/см}^2$ по ^{57}Fe .

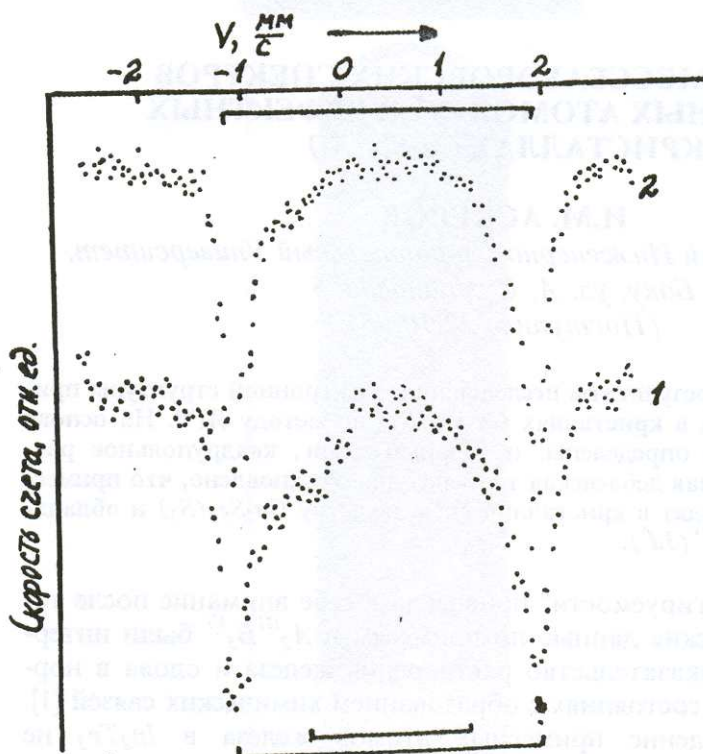


Рис. Спектры ЯГР при 295 К:

- 1) $\text{Ga}_2\text{Se}_3 \langle \text{Fe} \rangle$
- 2) $\text{Ga}_2\text{S}_3 \langle \text{Fe} \rangle$

На рисунке представлены типичные спектры ЯГР примесных атомов железа в кристаллах Ga_2Se_3 (1) и Ga_2S_3 (2) при 295 К. Спектры $\text{Ga}_2\text{Se}_3 \langle \text{Fe} \rangle$ представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов I и II. В спектрах $\text{Ga}_2\text{S}_3 \langle \text{Fe} \rangle$ дублет с меньшим значением квадрупольного расщепления отсутствует. Относительная интенсивность спектров тем выше, чем выше концентрация железа и температура измерения.

Известно, что только величина изомерного сдвига не позволяет однозначно определить электронное состояние атомов железа. Если будем использовать построение шкалы изомерных сдвигов, по данным ЯГР на нейтральных атомах железа [2], тогда спектрам I и II так же соответствуют и следующие состояния: $\text{Fe}^{2+}(3d^6 4p^1)$, $\text{Fe}^+(3d^5 4p^2)$,

$\text{Fe}^0(3d^7 4s^1)$ и $\text{Fe}^-(3d^7 4s^2)$, причем если учитывать только целочисленные валентные оболочки атомов железа.

Поскольку, величина изомерных сдвигов спектров $\text{Ga}_2\text{Se}_3\langle\text{Fe}\rangle$ I и II находятся в диапазоне $0,60 \pm 0,70$ мм/с, в которых перекрываются области изомерных сдвигов типичных соединений Fe^{2+} и Fe^{3+} (для $\text{Fe}^{2+} \sim 0,50$ мм/с и $\text{Fe}^{3+} \sim 1,4$ мм/с) невозможно, только на основе значения изомерного сдвига определить точное зарядовое состояние атомов железа. В этом случае необходимо учитывать также величины квадрупольного расщепления спектров I и II. Полученные из эксперимента значения квадрупольного расщепления этих спектров соответствует $\Delta \sim 3,02$ мм/с. Сравнения этих параметров с литературными данными позволяют нам приписать их состояния $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$. Близость изомерных сдвигов δ и квадрупольных расщеплений спектров Δ , $\text{Ga}_2\text{Se}_3\langle\text{Fe}\rangle$ к изомерным сдвигам и квадрупольным расщеплениям соединений $\text{In}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}_{0,02}\rangle$ ($\delta \sim 0,61$ мм/с, $\Delta \sim 3,04$ мм/с при 295 К) указывает на то, что в решетке Ga_2Se_3 , атомы Fe связаны силами химического взаимодействия с атомами селена и серой.

Чтобы проверить предположение [3] о растворении примесей без образования химических связей, измерили отношение интенсивностей спектров при 80 и 295 К и по нему вычислили эффективную дебаевскую температуру $Q_{\text{эфф}}$ примесных атомов железа из следующих соотношений:

$$\frac{I(80)}{I(295)} = \exp\left\{-\frac{6E_0}{k\theta_{\text{эфф}}}\left[f\left(\frac{295}{\theta_{\text{эфф}}}\right) - f\left(\frac{80}{\theta_{\text{эфф}}}\right)\right]\right\}$$

где E_0 - энергия отдачи при поглощении мессбауэровского гамма-кванта,

$E_0 = \frac{E^2}{2Mc^2}$, M - масса ядра, $f\left(\frac{T}{\theta_{\text{эфф}}}\right)$ функция Дебая, которые имеют следующий вид:

$$f\left(\frac{T}{\theta_{\text{эфф}}}\right) = \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_{\text{эфф}}}\right)^2 \int_0^{\frac{\theta_{\text{эфф}}}{T}} \frac{x dx}{\exp x - 1}$$

Для общего случая, когда силы между атомами носят гармонический характер, тогда вероятность поглощения гамма-квантов без отдачи f (или коэффициент Мессбауэра) определяется колебательным спектром матрицы следующим образом:

$$f = \exp \sum_s \left\{ (2n_s + 1) \left[\frac{E_0^2}{2M\omega_s h} \right] \alpha_{LS}^2 \right\}$$

где n_s - квантовые числа, описывающие степень возбуждения нормальных колебаний, α_{LS} - коэффициенты в разложении колебаний мессбауэровского атома по нормальным колебаниям, ω_s - частота S -осциллятора.

Сопоставление экспериментально определенных величин $f \left(\frac{T}{\theta_{\text{эфф}}} \right)$

с расчетными по двум последним соотношениям позволяет определить эффективные дебаевские температуры для $Ga_2Se_3 <Fe>$ и $Ga_2S_3 <Fe>$.

Величины $\theta_{\text{эфф}}$ и коэффициенты Мессбауэра $f \left(\frac{T}{\theta_{\text{эфф}}} \right)$ имеют следующие значения: 270 ± 5 К; 210 ± 5 К и $1,40 \pm 0,05$; $1,88 \pm 0,05$, соответственно.

Полученные значения $\theta_{\text{эфф}}$ типичны для соединений железа (например, $\theta_{\text{эфф}} = 250$ К для Fe в NiS_2) и вряд ли достижимы без образования химической связи. Моделью системы без образования химической связи (а точнее, с ван-дер-ваальсовской связью, которая обязана осуществляться и для гипотетического нейтрального примесного атома) могут быть атомы железа, замороженные в матрице инертного газа, для которых $\theta_{\text{эфф}}$ почти на порядок меньше (например, $\theta_{\text{эфф}} = 61$ К для Fe и Ar).

Кроме того, мы сняли спектры ЯГР образцов состава $Ga_{2-x}F_xSe_3$ и $Ga_2S_3Fe_x$. Для таких составов даже в рамках модели [3] должно происходить замещение галлия железом с образованием обычных химических связей. Параметры и вид спектров образцов $Ga_{2-x}F_xSe_3$, совпадают с параметрами спектров образцов состава $Ga_2Se_3Fe_x$ (в одинаковых диапазонах значений примесей), это является дополнительным доказательством образования железом химических связей при сверхстехиометрическом легировании.

Таким образом, на основе экспериментальных данных по мессбауэровским спектрам можно сделать вывод о том, что атомы железа входят в решетку как Ga_2S_3 , так и Ga_2Se_3 в виде $Fe^{2+} (3d^6)$ образуя химические связи с атомами халькогенидов S, Se .

Литература

1. Насреддинов Ф.С., Подхолозин В.П., Серегин П.П., Чирнер Х.У., Ренч.Р. Природа электрической неактивности примесных атомов железа в полупроводнике In_2Te_3 . ФТП, 1986, т.20, в.7, с.1166-1173.
2. Романов В.П., Овечкина Е.Е., Кошкин В.М. Построение шкалы изомерных сдвигов по данным ЯГР на нейтральных атомах железа. Физика низких температур. 1977, т.3, в.11, с.1486-1493.
3. Кошкин В.М., Фреймон Ю.А., Апрощенко Л.В. Термодинамическая модель растворения примесей в кристаллах со стехиометрическими вакансиями. ФТТ, 1967, т.9, в.11, с.3120-3125.

İ.M. Əskərov

$\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$ DEFECTLİ KRİSTALLARINDA ^{57}Fe AŞQAR ATOMLARININ MESSBAUER SPEKTRLƏRİNİN ANALİZİ

$\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$ kristallarında dəmir aşqar atomlarının elektron quruluşunun NQR üsulu ilə tədqiqatının nəticələri araşdırılır. Alınmış spektrlərə əsasən izomer sürüşmə, kvadrupol parçalanma və effektiv debay temperaturları təyin olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, dəmir aşqar atomları $\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$ kristallik qəfəsə daxil olaraq $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ konfigurasiyasına malik olurlar.

I.M. Askerov

MÖSSBAYER SPECTRA ANALYSIS OF IMPURIED ATOMS ^{57}Fe IN $\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$ DEFECT CRYSTALS

The results of investigations electron structure of impuriated atoms Fe in $\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$ crystals by NGR method are analysed. On the base these spectrum the isomer shift, quadrupole splitting and effective debye temperature are determined. It is established that impuriated Fe atoms insert in crystal cell $\text{Ga}_2\text{Se}_3(\text{S}_3)$ and have $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ configuration.