

ПАРАМАГНИТНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ГАММА-ОБЛУЧЕННОМ ЧИСТОМ И ЛЕГИРОВАННОМ As, Cl и Br СЕЛЕНЕ

С.И.МЕХТИЕВА, Н.И.ИБРАГИМОВ, А.И.ИСАЕВ, В.З.ЗЕЙНАЛОВ

Институт Физики АН Азербайджана
370143, Баку, пр. Г.Джавида,33.

В работе приведены результаты исследования спектров ЭПР в гамма-облученных (Co^{60} , доза 10^7 рад) при 77К стеклах Se , $SeCl_x$, $Se_{95}As_5Cl_5$ и $Se_{95}As_5Br_5$ ($x=0,001+0,1$). Из анализа спектров выявлено, что в результате облучения указанных стекол возникают два типа парамагнитных радиационных дефектов - оборванные связи, локализованные на атомах Se и As.

Проблема дефектов в стеклообразном селене и в халькогенидных стеклах на его основе является одной из фундаментальных в физике неупорядоченных полупроводников. Тесно связана с ней и проблема парамагнетизма халькогенидных стекол, содержащих высокие концентрации структурных дефектов ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Однако в отличие, напр., от $a\text{-Si}$, эти дефекты непарамагнитны, и ЭПР наблюдается в селене и стеклах на его основе в редких случаях при гелиевых температурах, а концентрация неспаренных спинов бывает мала ($< 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

С целью исследования дефектных состояний в чистом селене и дефектных и примесных состояний в легированном стеклообразном селене и стеклах на его основе было проведено исследование ЭПР в Se , $SeCl_x$, $Se_{95}As_5Cl_5$, $Se_{95}As_5Br_5$, гамма-облученных при 77К ($x=0,001+0,1$).

Как было показано ранее [1], гамма-облучение большими дозами при 77К создает парамагнитные дефекты в концентрациях, позволяющих применить метод ЭПР для их изучения. Несомненный интерес представляет проблема стабилизации возмущений, создаваемых в сетке стекла высокоэнергетическим облучением.

При нормальной конфигурации связи Se является двухкоординированным нейтральным атомом (C_2^0 , связан с двумя ближайшими соседями [2]). Превращение двух таких C_2^0 в систему из положительно заряженного иона, связанного с тремя ближайшими соседями (C_3^+ или D^+ по модели Стрита-Мотта [3]), и из отрицательно заряженного иона, связанного с одним ближайшим соседом (C_1^- или D^-), требует малой энергии, т.к. общее число ковалентных связей не изменяется. Энергия образования пары с чередующейся валентностью примерно равна разности между ионизационным потенциалом и сродством к электрону болтающейся связи (C_1^0 или D^0). Удаление электрона от D^- приводит к D^0 , который чрезвычайно химически активен. Он немедленно связывается с атомом ближайшей цепи. Согласно [4], $D^- \rightarrow D^+ + e^-$ требует больше энергии, чем $D^0 \rightarrow D^+ + e^-$. Следствием

этого уникального свойства и является то, что реакция $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ экзотермична, а спин конца цепи Se скомпенсирован. Стрит и Мотт [3] предположили, что метастабильные состояния D^0 могут образовываться при возбуждении светом. И действительно, оптически индуцированное ЭПР поглощение в Se было обнаружено [5]. При освещении охлажденного в резонаторе до 12 К Se светом ($1,98 \text{ эВ}$, 1 мВт/см^2) индуцируется ЭПР сигнал с $g \approx 2$ и $\delta H \approx 200$ Гс, который исчезает при нагревании образца (облучение ИК светом). Таким образом, двухкоординированность атома Se, наличие неподеленных пар, гибкость локальных структур, сильное электрон-фононное взаимодействие и, как следствие, отрицательная эффективная корреляционная энергия, приводящие к спариванию спинов (устранению оборванных связей), препятствуют стабилизации возмущений локальных структур даже при низких температурах [6]. Добавка трехкоординированных (As), четырехкоординированных (Ge) и других атомов, неконтролируемые примеси и т.п., нарушающие двухвалентность сетки, способствуют стабилизации парамагнитных состояний (D^0 , C_1^0).

На спектрометре ESR-200 3 см диапазона фирмы Брукер было проведено исследование ЭПР при 77 К образцов чистого и легированного Cl селена ($SeCl_{0,991}$, $SeCl_{0,91}$, $SeCl_{0,1}$), а также $Se_{95}As_5Cl_{0,991}$, $Se_{95}As_5Cl_{0,91}$, $Se_{95}As_5Cl_{0,1}$, $Se_{95}As_5Br_{0,1}$. Облучение образцов осуществлялось при 77К от источника Co^{60} дозами 10^7 рад. При этой же температуре хранились образцы и проводились исследования ЭПР. Создаваемые облучением парамагнитные дефекты отжигались при повышении температуры до комнатной.

Наблюдаемые спектры ЭПР представлены на рис.1-4. Как видно из рис.1, где приведены спектры образцов $SeCl_x$, с ростом содержания хлора происходит небольшие, однако несомненные, изменения спектров. Следует отметить, что форма спектров типична для переходов между спиновыми уровнями с трехосной анизотропией g-тензора (g_1 , g_2 , g_3). Наличие в селене прис- и транс- конфигураций оборванных связей, соответствующих наличию в Se колец и цепей,

позволяет предположить, что спектр в SeCl_4 (как и в $\alpha\text{-S}$ и в халькогенидных стеклах на основе S с большим содержанием последней)

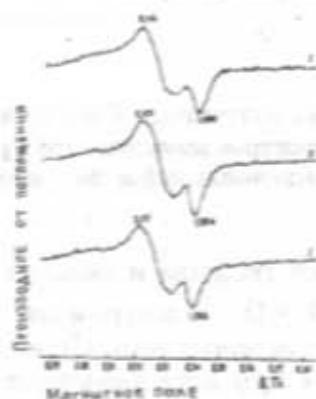


Рис.1. Спектры ЭПР в SeCl_4 , гамма-облученном при 77 К (Co^{60} , доза 10^7 рад, 1,2 и 3 при $x=0,001$; 0,01 и 0,1 соответственно).

представляет собой наложение двух спектров, принадлежащих цис- и транс- конфигурациям парамагнитных дефектов. Большая ширина индивидуальных линий, неоднородно уширенных вследствие разброса параметров спин-гамма-тоннана при нарушениях симметрии в координационных сферах для отдельных парамагнитных дефектов, так же как и сильная анизотропия g -тензора, вероятно, приводят к тому, что экстремум при g_2 для второго дефекта оказывается практически размытым. Значения g_1 для обеих конфигураций дефектов совпадают (как и в случае S), поэтому в высокопольной области наблюдается отчетливый узкий экстремум вблизи $g \approx 2$. В области g_2 наблюдается некоторая размытость экстремума, которая допускает различие g_2 и g_2' для двух конфигураций порядка 0,02-0,03.

Необходимо отметить, что при введении в Se примесей хлора и брома и после термообработки при $T \leq 720$ К наблюдается ЭПР поглощение с $g = 2,003$ и $\delta H \approx 6$ Гс, обусловленное донорноакцепторным взаимодействием цепей Se (донор) с хлором и бромом (акцептор) [8]. Однако на фоне значительно более широких ЭПР спектров, возникающих в гамма-облученных образцах с Cl и Br, указанный узкий спектр размывается (не проявляется).

Более детальные сведения о значениях g -тензора для двух конфигураций радиационных дефектов может дать лишь машинное моделирование спектра ЭПР. Однако, поскольку значение g_1 может быть измерено достаточно надежно, то имеет смысл проследить, оказывают ли влияние примеси Cl и Br на спектр ЭПР в Se. Следует отметить, что такие малые добавки примеси заметного возрастания концентрации неспаренных спинов в большинстве

случае не вызывали. Возрастание концентрации парамагнитных центров имело место только для образца $\text{Se}_{0,95}\text{As}_5\text{Cl}_{0,1}$ по сравнению с $\text{Se}_{0,95}\text{As}_5\text{Cl}_{0,01}$ (см. рис.2).

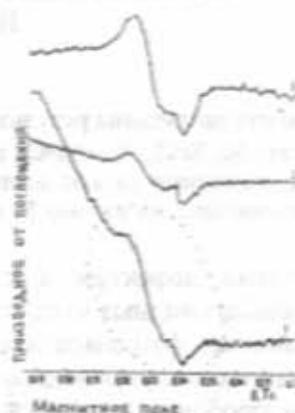


Рис.2. Спектры ЭПР в Se (1), $\text{Se}_{0,95}\text{As}_5\text{Cl}_{0,01}$ (2) и $\text{Se}_{0,95}\text{As}_5\text{Cl}_{0,1}$ (3), гамма-облученных при 77К (Co^{60} , доза 10^7 рад.).

В табл.1 представлены значения g_1 в спектрах исследуемых стекол.

Образец	($\pm 0,002$)
Se	1,996
$\text{SeCl}_{0,001}$	1,995
$\text{SeCl}_{0,01}$	1,994
$\text{SeCl}_{0,1}$	1,989
$\text{Se}_{0,95}\text{As}_5\text{Br}_{0,1}$	1,967

Спектр ЭПР оборванной связи Se в $\text{Se}_{0,95}\text{As}_5\text{Br}_{0,1}$ (рис.3) значительно более разрешен, чем спектры остальных образцов, что указывает на более упорядоченные координационные сферы этого дефекта при наличии в стекле Br.

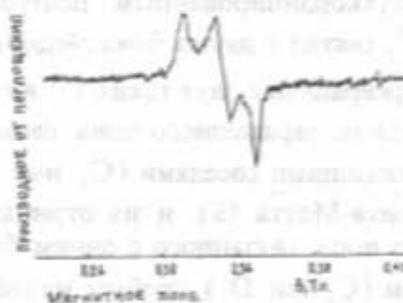


Рис.3. Спектр ЭПР в $\text{Se}_{0,95}\text{As}_5\text{Br}_{0,1}$, гамма-облученном при 77К (Co^{60} , доза 10^7 рад.).

Как видно из табл., сдвиг g_1 в образце $\text{Se}_{0,95}\text{As}_5\text{Br}_{0,1}$ относительно g_1 для Se больше, чем в случае образцов с Cl.

Рассмотренные результаты показывают, что в случае радиационного парамагнитного дефекта - оборванной связи на атомах Se - добавки Cl и Br вызывают небольшую перестройку структуры вблизи дефекта, обуславливая из-

менение g_1 . В то же время, эти малые добавки не вызывают существенной стабилизации оборванных связей в сетке, поскольку спиновая плотность с увеличением концентрации примеси заметно не возрастает. В стеклах $Se_{95}As_5Cl_{0.1}$ наблюдалось возникновение одновременно нескольких видов радиационных дефектов. Из таблицы видно, что с ростом содержания хлора значение g_1 уменьшается. Добавка Br вызывает еще большее уменьшение g_1 .

В ряду $Se_{95}As_5Cl_x$ зависимость g_1 проследить было трудно, т.к. помимо сигнала ЭПР от радикалов Se наблюдался очень интенсивный спектр ЭПР, который имеет сходство со спектром сверхтонкой структуры, обусловленной ядром As^{75} ($I=3/2$), но со значительно большим расщеплением между крайними компонентами СТС $||I$. В стекле $Se_{95}As_5$ без примеси Cl (другие синтезы) обычно наблюдается спектр ЭПР оборванной связи Se. По мере увеличения содержания As происходит перестройка структуры радиационных дефектов. В As_2Se_3 радиационный дефект - это оборванная связь, локализованная на ядре As^{75} . Возможно также, что в $Se_{95}As_5Cl_{0.001}$ интенсивный сигнал представляет собой наложение двух спектров от двух различных дефектов; для наиболее интенсивного спектра $g \approx 2,27$, $\delta H \approx 1200$ Гс.

Однозначно, что эти сигналы не связаны с примесью Cl, т.к. большая интенсивность сигнала не соответствует малой введенной концентрации Cl (0,001 ат. %). Из рис.4 видно, что слабый сигнал от радикала Se (выделен пунк-

тиром) "сидит" на интенсивном сигнале от другого радикала. При этом сигнала СТС от As^{75} нет, но есть слабое широкое размытое поглощение, на которое накладывается сигнал от селенового радикала. Таким образом, в образцах $Se_{95}As_5Cl_x$ возможно возникновение двух различных парамагнитных радиационных дефектов: оборванные связи, локализованные на атомах Se и оборванные связи, возможно, локализованные на атомах As.

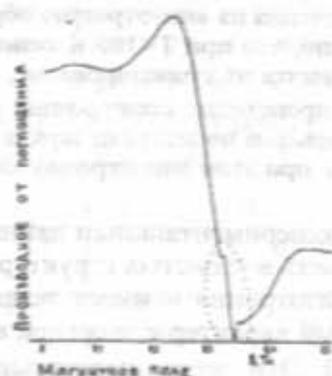


Рис.4. Спектр ЭПР в $Se_{95}As_5Cl_{0.001}$, гамма-облученном при 77К (Co^{60} , доза 10^7 рад.).

В исследованных образцах мы не наблюдали сигналов от парамагнитных молекул NO_2 , возникающих при гамма-облучении в стеклах, содержащих неконтролируемые примеси N и O.

1. I.V.Chepeleva, J.Non-Cryst. Solids, 1987, 97, p.1179.
2. M.Kastner. Amorph. hig. Semicond. Proc.Int. Conf. 7th, 1977,p.504.
3. R.A. Streetand, N.F.Mott. Phys.Rev.hett.,1975, 35,p.1293.
- 4.H.Fritzche. Amorph.Lig.Semicond.Proc.Int.Conf.7th,1977, p.3.
5. S.G.Bishop, U.Strom and P.C.Taylor. Phys.Rev.hett.,1975,34,p.1346.
- 6.S.R.Ovshinsky. J. Non-Crust.Solids, 1979, 32, p.17
7. P.J. Gaczi and H.Fritzche. Solid State Comm, 1981, 38, p.23.
8. G.B.Abdullaev, N.I.Ibragimov, Sh. V.Mamedov. Phys. Selenium and Teiurium, Perg.Press, 1969, p.321.

S.J.MEHDİYEVA, N.I.İBRAHİMOV, A.J.İSAYEV, V.Z.ZEYNALOV

TƏMİZ VƏ AŞQARLANMIŞ SELENDƏ PARAMAQNİT DEFEKTLƏRİ

İşdə qamma şüalanmaya məruz qalan (Co^{60} , doza 10^7 rad.) Se, $SeCl_x$, $Se_{95}As_5Cl_x$ və $Se_{95}As_5Br_x$ ($x=0,001\pm 0,1$) şüşələrində EPR spektrlərinin tədqiqinin nəticələri verilir. Spektrlərin araşdırılması göstərir ki, həmin şüşələrin şüalandırılmasından iki növ paramaqnit radiasiya defektləri - Se və As atomlarında lokallaşmış qınc əlaqələr yaranır.

S.I.MEKHTİEVA, N.I.IBRAHIMOV, A.I.ISAEV, V.Z.ZEYNALOV

PARAMAGNETIC DEFECTS IN THE γ -IRRADIATED PURE AND DOPED

The investigation results of EPR in Se, $SeCl_x$, $Se_{95}As_5Cl_x$ and $Se_{95}As_5Br_x$ ($x=0.001\pm 0.1$) glasses been exposed to γ -radiation (Co^{60} dose is equal to 10^7 Rad) at 77 K have been given in this work. It has been found out from the spectrums analysis that as a result of mentioned glasses were irradiated two sorts of paramagnetic radiation defects - fragmentary bods localized on atoms of Se and As are possible to occure.