МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ ⁵⁷Fe, ¹²⁹I И ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ АТОМОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНКАХ СuI–AgI–As₂Se₃ И CuI–PbI₂–SbI₃–As₂Se₃, НАНЕСЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ СТЕКОЛ В Н-БУТИЛАМИНЕ

© 2021 г. Д. Л. Байдаков^{1, *}, А. П. Любавина¹, В. А. Рысева¹

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, кафедра химии, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 Россия *e-mail: chemwood@rambler.ru

> Поступила в редакцию 08.12.2020 г. После доработки 26.04.2021 г. Принята к публикации 07.06.2021 г.

Представлены результаты мессбауэровского исследования аморфных пленок $CuI-AgI-As_2Se_3$ и $CuI-PbI_2-SbI_3-As_2Se_3$, нанесенных из растворов стекол в н-бутиламине. С помощью мессбауэровской спектроскопии с использованием зондов ⁵⁷ Fe и ¹²⁹I установлена корреляция трансформации жесткости и консервативности стеклообразной матрицы от содержания иодидов меди и серебра в пленках $CuI-AgI-As_2Se_3$ и $CuI-PbI_2-SbI_3-As_2Se_3$.

Ключевые слова: халькогенидные пленки, химическое нанесение из н-бутиламина, мессбауэровская спектроскопия на изотопах 57 Fe и 129 I **DOI:** 10.31857/S013266512105005X

ВВЕДЕНИЕ

Медь, свинец и серебросодержащие халькогенидные стекла и пленки являются широко исследуемыми объектами в силу их высокой практической значимости. Данные материалы используются, в частности, для изготовления мембран ионоселективных электродов, чувствительных в водных растворах к катионам Cu²⁺, Ag⁺, Pb²⁺ [1, 2].

В [3, 4] проведено комплексное исследование структурных особенностей, транспортных процессов и электродного отклика к катионам Cu^{2+} в халькогенидных стеклах Cu–Ag–As–Se. Добавки меди в стекла системы Ag–As–Se существенно подавляют ионный перенос. С помощью мессбауэровской спектроскопии [5] установлено, что подавление ионной проводимости связано с появлением в сетке стекла жестких консервативных тетраэдрических фрагментов. С другой стороны, в [6] показано, что ионная проводимость появляется при введении в стекла иодидов элементов V группы и катионов большого радиуса (SbI₃, AsI₃, PbI₂), которые нарушают и деформируют исходную тетраэдрическую сетку медьсодержащего стекла.

В [7] методом осаждения из растворов стекол в н-бутиламине были получены халькогенидные пленки CuI–AgI–As₂Se₃, изучена их электропроводность. Исследование идентичности структуры исходных стекол и пленок, нанесенных из раствора, в [7] не проводилось, однако учитывая данные работ [8–11] можно предположить, что при растворении халькогенидных стекол CuI–AgI–As₂Se₃ в н-бутиламине и последующем нанесении и формировании пленок полимерная (макромолекулярная) структура раствора сохраняется. Опираясь на результаты элементного анализа, TCX, а также ИК и ЭПР спектроскопии в работах [8, 9] установлено существование фрагментов полимерной сетки As_2S_3 , на поверхности которой находятся сульфидные группы, связанные с ионами алкиламмония. В [10, 11] показано также, что в свеженанесенных халькогенидных пленках сульфида мышьяка содержатся молекулы As_4S_4 , выявляемые при анализе спектров КР и ИК-поглощения. При облучении светом или отжиге при температуре, близкой к T_g , происходит полимеризация пленки и ее структура стремится к структуре исходного стекла.

Цель данной работы — исследование ближнего порядка в пленках CuI–AgI–As₂Se₃ и CuI–PbI₂–SbI₃–As₂Se₃, нанесенных из растворов стекол в н-бутиламине.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными веществами для синтеза стекол служили иодид меди(I) CuI, иодид серебра AgI, иодид свинца PbI₂, иодид сурьмы SbI₃ и селенид мышьяка As₂Se₃ квалификации "х. ч." или "ос. ч." с общей массой шихты 3-5 г. Синтез осуществляли методом вакуумной плавки в эвакуированных до 0.01-0.1 Па кварцевых ампулах. Режим синтеза стекол был аналогичен методике, описанной в [12].

Пленки CuI–AgI–As₂Se₃ и CuI–PbI₂–SbI₃–As₂Se₃ наносили из растворов стекол в н-бутиламине. Методика нанесения многокомпонентных пленок подробно приведена в [7].

Мессбауэровские спектры снимали на спектрометре электродинамического типа с многоканальным анализатором SA-40 В в режиме постоянных ускорений при температуре 300 К.

В исследуемые образцы вводили 0.3 ат. % ⁵⁷Fe. Синтез образцов проводили согласно методике, указанной для режима высокотемпературного синтеза халькогенидных стекол, т.е. введение железа в шихту осуществляли совместно с компонентами стекла.

Для приготовления поглотителя брали 80 мг мелкодисперсного стеклообразного порошка, смешивали с инертным наполнителем (тефлоном) и прессовали в таблетку с поверхностной плотностью 0.03–0.07 мг/см². Для мессбауэровских измерений использовали источники ⁵⁷Co(Cr) и ⁵⁷Co(Rh). Спектры снимали от 2 до 5 сут.

Мессбауэровские эксперименты с использованием изотопа ¹²⁹I, входящего в состав исследуемых материалов, также проводили при температуре 300 К с использованием источника 5MgO^{-129m}TeO₃. Детектором гамма-излучения энергии 27 кэВ служил германиевый диод с высокой эффективностью счета. Спектры снимали от 2 до 10 сут.

Использованная в данной работе методика мессбауэровских исследований с использованием изотопа ¹²⁹I подробно описана в работах [13, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мессбауэровская спектроскопия с использованием изотопов ⁵⁷Fe и ¹²⁹I [13, 15–17] является широко распространенным методом изучения структурных изменений в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и позволяет получить информацию как относительно ближнего порядка вокруг мессбауэровского изотопа, так и химического и структурного порядка на достаточно больших расстояниях (10–20 Å), называемого средним порядком.

Мессбауэровская спектроскопия на изотопах ⁵⁷Fe

Типичный мессбауэровский спектр пленок $25CuI-25AgI-50As_2Se_3$, нанесенных из растворов халькогенидных стекол аналогичного состава, показан на рис. 1, мессбауэровские параметры пленок приведены в таблице 1.



Рис. 1. Мессбауэровский ⁵⁷Fe-спектр пленок 25CuI–25AgI–50As₂Se₃, нанесенных из раствора халькогенидных стекол аналогичного состава.

Спектры представляют собой суперпозицию нескольких квадрупольных дублетов. Основная компонента спектров (А) характеризуется значениями изомерного сдвига (δ) 0.63–0.69 мм/с, квадрупольного расщепления (Δ) 2.74–2.59 мм/с и шириной линий (Γ) 0.37–0.57 мм/с.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры пленок 25CuI-25AgI-50As₂Se₃ для R = 1/2, R = $[AgI]/[As_2Se_3]$, мол. %

Содержание CuI, мол. %	Содержание AgI, мол. %	Изомерный сдвиг δ, мм/с	Квадроупольное расщепление ∆, мм/с	Шириналинии Г, мм/с
Дублет (А)				
10	30	0.63 ± 0.02	2.74 ± 0.02	0.37 ± 0.05
20	26.7	0.64 ± 0.02	2.73 ± 0.02	0.46 ± 0.05
30	23.3	0.67 ± 0.02	2.69 ± 0.02	0.50 ± 0.05
40	20	0.69 ± 0.02	2.59 ± 0.02	0.57 ± 0.05
Дублет (Б)				
10	30	0.80 ± 0.03	1.71 ± 0.04	0.63 ± 0.05
20	26.7	0.82 ± 0.02	1.62 ± 0.05	0.47 ± 0.06
30	23.3	0.84 ± 0.02	1.53 ± 0.04	0.35 ± 0.04
40	20	0.86 ± 0.03	1.46 ± 0.03	0.24 ± 0.04
Дублет (В)				
10	30	0.11 ± 0.02	0.91 ± 0.03	0.24 ± 0.04
20	26.7	0.23 ± 0.02	0.80 ± 0.02	0.41 ± 0.05
30	23.3	0.25 ± 0.02	0.78 ± 0.03	0.45 ± 0.05
40	20	0.34 ± 0.03	0.75 ± 0.02	0.46 ± 0.05

Приведенные значения изомерного сдвига характерны для тетраэдрических высокоспиновых комплексов железа(II) с селеном в первой координационной сфере [9, 10].

С ростом содержания иодида меди наблюдается увеличение изомерного сдвига на 0.06 мм/с (табл. 1). Можно предположить, что это связано с увеличением ковалентной составляющей связей в стеклообразной сетке при замене серебра на медь. Большая ковалентность связей в цепочке -Cu-Se- или -Cu-Se-As-Se- по сравнению с цепочками -Ag-Se- или -Ag-Se-As-Se приводит к возрастанию электронной плотности между атомами селена и его соседями по сетке и к уменьшению суммарной электронной плотности на вакантных 4*p*-орбиталях селена. Встраивание железа в стеклообразную сетку в процессе синтеза аморфного материала сопровождается большой потерей электронной плотности на железа - 57, что, в свою очередь, приводит к увеличению изомерного сдвига [12].

С ростом содержания иодида меди происходит увеличение локальной симметрии 57 Fe в образце, о чем свидетельствует сдвиг функции квадрупольного расщепления в область меньших значений Δ . Кроме того, возрастает степень разупорядоченности сетки, о чем свидетельствует большая ширина функции распределения с ростом содержания иодида меди.

В трехмерной тетраэдрической сетке локальная симметрия выше, чем в двухмерной планарной решетке с анизотропией связей и расстояний в плоскости сетки и между слоями. Возросшая консервативность и жесткость тетраэдрической сетки влечет большую степень беспорядка. Так, в аморфном кремнии, полученном термическим напылением, а не разложением силана, найдена большая плотность неспаренных электронов, связанных с разрывами связей [18].

Дублет (Б) характеризуется значениями $\delta = 0.80 - 0.86$ м/с, $\Delta = 1.71 - 1.46$ мм/с и $\Gamma = 0.63 - 0.24$ мм/с. Такие значения изомерных сдвигов свидетельствуют об октаэдрической координации селена высокоспиновых комплексов железа(II) [19, 20]. Данное координационное число, а также меньшие величины Δ и Γ по сравнению с центрами дублета (А) указывают, что узлы железа(II) находятся в сетке стекла в положении модификаторов, а не сеткообразователей, как комплексы дублета (А).

Значения δ 0.11–0.34 мм/с и Δ 0.91–0.75 мм/с дублета (В) близки к соответствующим параметрам кристаллического марказита FeS₂ (δ = 0.33 мм/с, Δ = 0.60 мм/с) [21]. Это означает, что дублет (В) соответствует октаэдрическим низкоспиновым комплексам железа(II).

Учитывая результаты работы [15] и положения топологической модели Филлипса [22–24], что комплексы (В) формируются на поверхности больших молекулярных кластеров, составляющих сетку стекла, или в межкластерном пространстве, увеличение интенсивности дублета (В) означает фрагментацию молекулярных кластеров при увеличении содержания иодида меди. Это не противоречит предполагаемой трансформации сетки при увеличении концентрации иодида меди в пленках, так как увеличение жесткости и консервативности сетки, сопровождаемые ростом степени беспорядка, приводит к уменьшению средних размеров кластеров.

Фрагментация кластеров может сопровождаться появлением дополнительных каналов миграции по межкластерным границам, которые характеризуются меньшей энергией активации миграции. Увеличение ионной проводимости такого рода хорошо известно для композитных твердых электролитов, в которых наблюдается значительный рост ионной проводимости при добавке инертных наполнителей (Al₂O₃, SiO₂ и др.) микронного размера [25, 26].

Таким образом, мессбауэровское исследование пленок $CuI-AgI-As_2Se_3$ показало, что увеличение содержания иодида меди и уменьшение концентрации иодида серебра в пленках приводит к трансформации сетки в плане увеличения ее жесткости и кон-



Рис. 2. Мессбауэровские ¹²⁹I-спектры пленок 50Sb¹²⁹I₃-50As₂Se₃ (*a*), мессбауэровские ¹²⁹I-спектры пленок 10CuI-45Sb¹²⁹I₃-45As₂Se₃ (*b*), мессбауэровские ¹²⁹I-спектры пленок 50CuI-20PbI₂-10Sb¹²⁹I₃-20As₂Se₃ (*b*).

сервативности, что, в свою очередь, приводит к затруднению ионного переноса в пленках.

Мессбауэровская спектроскопия на изотопе ¹²⁹ I

В работах [13, 14] показано, что параметры сверхтонких взаимодействий мессбауэровских спектров для материалов с ионной проводимостью часто имеют аномальные значения. Анализ спектров позволяет оценить энергетические эффекты локального перемещения иона в первой координационной сфере вокруг мессбауэровского изотопа. Установлено достаточно хорошее соответствие энергий активаций локальных прыжков и электропроводности:

$$\mathbf{v}_T = \mathbf{v}_0 \exp\left(-E/kT_{\text{max}}\right),\tag{1}$$

$$\left(\frac{df}{dT}\right)_{T_{\text{max}}} = \max,\tag{2}$$

где v_T = 1/ τ_n , τ_n (τ_n^{129} I = 16.1 нс) – время жизни мессбауэровского изотопа; v₀ – (v₀ = $= 10^{13}$ c⁻¹) – частота фононных колебаний в твердом теле; *E* – энергия активации локальных прыжков; *k* – постоянная Больцмана; *T*_{max} – температура (*T*_{max} = 300 K), при которой изменение *f*-фактора максимально. *f* – фактор (или фактор Лэмба–Мессбауэра) – это доля резонансных ядер, которые безотдачно поглощают или испускают у-кванты.

По данным [6] для стекол 50Cu¹²⁹I-20PbI₂-10SbI₃-20As₂Se₃ энергия локальных прыжков составляет 0.31 эВ, что хорошо согласуется с энергией активации электропроводности, равной 0.37 эВ. На основании полученных данных, автором [6] сделан вывод о преимущественно ионном характере электропроводности в стекле указанного состава.

На рис. 2a-e показаны мессбауэровские спектры пленок 50Sb¹²⁹I₃-50As₂Se₃, 10CuI-45Sb¹²⁹I₃-45As₂Se₃, 50CuI-20PbI₂-10Sb¹²⁹I₃-20As₂Se₃ соответственно. Спектры представляют широкие ассиметрические линии, соответствующие неразрешенному квадроупольному мультиплету, состоящему из восьми линий изомерного перехода с энергией 27.8 кэВ между ядерными уровнями основного и возбужденного состояния со спинами 5/2 и 3/2 соответственно. Анализ спектров показывает, что при введении CuI в стеклообразную матрицу происходит значительная перестройка сетки связей. При добавлении 10 мол. % иодида меди(I) консервативность сетки исходного аморфного материала 50SbI₃-50As₂Se₃ значительно увеличивается, несмотря на то, что атомная доля меди в пленках 10CuI-45SbI₃-45As₂Se₃ мала по сравнению с атомной долей йода, который является деполимеризатором сетки связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов мессбауэровской спектроскопии на примесных изотопах 57 Fe показал, что для пленок CuI-AgI-As₂Se₃ увеличение содержания иодида меди и уменьшение концентрации иодида серебра приводит к увеличению ее жесткости и консервативности.

На основании Мессбауэровских спектров на изотопах ¹²⁹I стеклообразных пленок $CuI-PbI_2-SbI_3-As_2Se_3$ можно сделать вывод, что введение CuI в состав приводит к значительной перестройке сетки стекла. При увеличении содержания иодида меди(I) консервативность сетки исходного аморфного материала увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Owen A.E.* Chalcogenide glasses as ion-selective materials for solid state electrochemical sensors // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 35–36. P. 999–1004.
- 2. Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Казакова Е.А., Борисова З.У. Халькогенидные стеклянные электроды для определения ионов серебра в сильнокислых средах // ЖАХ. 1984. Т. 33. № 3. С. 452–455.

- Медведев А.М., Бычков Е.А. Ионная и электронная проводимость в стеклах системы медь– серебро-мышьяк-селен // Химия и физика твердого тела. Часть З. Л., ЛГУ, 1983. С. 17–23.
- 4. Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Медведев А.М. Халькогенидные стеклянные электроды для определения ионов меди // ЖАХ. 1985. Т. 40. В. 3. С. 438–444.
- Medvedev A.M., Bychkov E.A., Vlasov Yu.G. Molecular clusters in Cu–Ag–As–Se glasses, probed by ⁵⁷Fe impurity Mossbauer spectroscopy // Proc. 2nd Symp. on the Solid State Chemistry. 1989. Pardubice. CSSR. P. 339–340.
- Болотов А.М. Медьпроводящие халькогенидные стекла. Дисс. ... канд. химич. наук. СПб. 1993. 117 с.
- 7. *Baydakov D.L.* Electrical Conduction of Chalcogenide CuI–AgI–As₂Se₃ and PbI₂–AgI–As₂Se₃ Films Obtained by the Chemical Deposition Method // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. № 6. P. 634–638.
- Chern G.C., Lauks I. Spin-coated amorphous chalcogenide films // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 6979–6982.
- 9. Lauks I., Chern G.C., Ton K.Y. Spin coated chalcogenide films: research and development // Electrochem. Soc. Proc. 1982. V. 83. № 1. P. 93–97.
- Зенкин С.А., Мамедов С.Б., Михайлов М.Д., Туркина Е.Ю., Юсупов И.Ю. Механизм взаимодействия монолитных стекол и аморфных пленок системы As–S с растворами аминов // Физ. и хим. стекла. 1997. Т. 23. № 5. С. 560–568.
- Slang S., Palka K., Loghina L., Kovalskiy A., Jain H., Vlchek M. Mechanism of the dissolution of As–S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 426. P. 125–131.
- 12. *Медведев А.М.* Транспортные характеристики, особенности структуры и электродные свойства селенидных стекол, содержащих медь, серебро и свинец. Дисс. ... канд. наук. Ленинград. 1989. 183 с.
- Bychkov E.A., Ganzha Yu.V., Grushko Yu.S., Kovalev M.F., Molkanov L.I., Vlasov Yu.G., Wortman G. ¹²⁹I-Mossbauer spectroscopic study of iodide-containing chalcogenide glasses // Hyperfine interactions. 1990. V. 55. № 4. P. 921–926.
- 14. Wortmann G., Tiedtke M., Bychkov E.A., Grushko Yu.S. ¹²⁹I-Mossbauer study of diffusion effects in the superionic conductor Ag₃SI // Hyperfine interactions. 1990. V. 56. № 3. P. 1495–1502.
- Бычков Е.А., Власов Ю.Г., Селезнев Б.Л., Семенов В.Г. Локальное окружение примесных атомов железа в диэлектрических и ионопроводящих стеклах системы серебро-мышьяк-селен // Физ. тверд. тела. 1989. Т. 31. № 4. С. 248-250.
- 16. Marchenko A.V., Rabchanova T.Yu., Seregin P.P, Zharkoi A.B., Bobokhuzhaev K.U. Origin of the Electrical Activity of Iron Atoms in Vitreous Arsenic Selenide // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 3. P. 246–250.
- 17. Marchenko A.V., Luzhkov A.A., Rasnyuk A.N., Seregin N.P., Seregin P.P. Electron Exchange between Dopant Iron Sites in Glass Films of Arsenic Selenide // Glass Phys. Chem. 2017. V. 43. № 2. P. 158–162.
- 18. *Мотт Н.Ф., Дэвис Э.А.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.
- Goodenough J.B., Fatsecs G.A. Mossbauer ⁵⁷Fe Isomer Shift as a Messure of Valence in Mixed-Valence Iron Sulfides // J. Sol. St. Chem. 1982. V. 41. № 1. P.1–22.
- Fatsecs G.A., Goodenough J.B. Mossbauer ⁵⁷Fe Spectra Exibiting "Ferrous Character" // J. Sol. St. Chem. 1980. V. 33. № 2. P. 219–232.
- Temperley A.P., Lefevre H.W. The Mossbauer effect in marcasite structure iron compound // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. № 1. P. 85–92.
- Phillips J.C. Topology of covalent non-crystalline solids I. Short range order in chalcogenide alloys // J. Non-Cryst. Solids. 1979. V. 34. № 1. P. 153–181.
- 23. *Phillips J.C.* Topology of covalent non-crystalline solids II. Phillips J.C. Topology of covalent noncrystalline solids II. Medium range order in chalcogenide alloys and a-Si (Ge) // J. Non-Cryst. Solids. 1981. V. 43. № 1. P. 153–181.
- Phillips J.C. Topology of covalent non-crystalline solids III. Kinetic model of the glass transition // J. Non-Cryst. Solids. 1981. V. 44. № 1. P. 17–30.
- 25. Shahi K., Wagner J.B. Enhanced ionic conduction in dispersed solid electrolyte systems (DSES) and/or multiphase systems: AgI–Al₂O₃, AgI–SiO₂ and AgI–AgBr // J. Sol. St. Chem. 1982. V. 42. № 2. P. 119–123.
- Nakamura O., Goodeough J.B. Conductivity enhansment of lithium bromide monohydrate by Al₂O₃ particles // Solid State Ionics. 1982. V. 7. № 2. P. 718–724.
- Petry W., Vogl G. Mossbauer Study of Location Diffusion in an Interstitial Ca.ge. // Z. Phys. B. Condensed Matter. 1982. V. 45. P. 207–213.
- Heiming A., Steinmetz K.H., Vogl G., Yoshida Y. Mossbauer studies on self-diffusion in pure iron // J. Phys. F. Matter. Phys. 1988. V. 18. P. 1491–1503.
- 29. Vogl G. Diffusion Studies // Hyperfine Interaction. 1990. V. 53. P. 197–212.