

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК, НАНЕСЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ В *n*-БУТИЛАМИНЕ

© 2022 г. Д. Л. Байдаков¹, *, А. И. Пузанов¹, А. П. Любавина¹

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, кафедра химии,
Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: chemwood@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии с использованием изотопов ¹²¹Sb и ¹²⁹I проведено исследование аморфных пленок CuI–SbI₃–As₂Se₃ и CuI–PbI₂–SbI₃–As₂Se₃, осажденных из растворов галогенидхалькогенидных стекол в *n*-бутиламине. Из мессбауэровских ¹²¹Sb-спектров установлено, что при увеличении содержания иодида меди в пленках CuI–SbI₃–As₂Se₃ изомерный сдвиг становится отрицательнее. Значения изомерного сдвига указывают на трехвалентное состояние Sb(III) в пленках с образованием структурных единиц SbSe_{3/2}. Спектроскопия на изотопе ¹²⁹I показала, что в пленках CuI–PbI₂–SbI₃–As₂Se₃ атомы иода в первой координационной сфере окружены атомами меди или мышьяка.

Ключевые слова: аморфные халькогенидные пленки, мессбауэровская спектроскопия на изотопах ¹²¹Sb и ¹²⁹I

DOI: 10.31857/S0132665121100681

ВВЕДЕНИЕ

Мессбауэровская спектроскопия на изотопах ¹²¹Sb и ¹²⁹I является чувствительным методом определения локального окружения атомов в аморфных материалах, вследствие чего она находит широкое применение в исследовании структуры халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Если сурьма и йод входят в состав ХСП, то возможно получение структурной информации, касающейся как ближнего порядка вокруг мессбауэровского изотопа, так и химического и структурного порядка, называемого средним порядком [1, 2].

В работе [3] методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах ¹²⁹I изучено локальное окружение атомов йода в халькогенидных пленках CuI–PbI₂–As₂Se₃. Необходимость мессбауэровского исследования пленок, содержащих сурьму, вызвана тем, что пленки CuI–PbI₂–SbI₃–As₂Se₃ являются перспективными материалами для изготовления мембран ионоселективных электродов, чувствительных в водных растворах к кати-

онам меди. В работе [4] установлено, что в халькогенидных стеклах $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ наблюдается преимущественно ионный тип проводимости по катионам Cu^+ .

Цель работы – изучение локального окружения атомов в аморфных многокомпонентных пленках $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, осажденных из растворов стекол в *n*-бутиламине.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез галогенидхалькогенидных стекол $\text{CuI-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ и методика нанесения пленок из растворов стекол в *n*-бутиламине подробно описаны в работах [3, 4].

Мессбауэровские исследования с использованием изотопа ^{121}Sb проводили в гелиевом криостате при температуре 4.2 К. Спектры регистрировали в геометрии источник–поглотитель–детектор с источником $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$. Для приготовления поглотителя брали 70–80 мг стеклообразного порошка, смешивали с инертным наполнителем (тефлоном) и прессовали в таблетку с поверхностной плотностью 0.04–0.08 мг/см². Поглотитель содержал 8–10 мг ^{121}Sb на квадратный сантиметр. Для регистрации гамма-излучения с энергией 37.1 кэВ использовали ксеноновый счетчик. Продолжительность эксперимента составляла от 10 ч до 3 сут. Мессбауэровские спектры с использованием изотопа ^{129}I снимали при температуре 300 К с использованием источника $5\text{MgO}\cdot^{129\text{m}}\text{TeO}_3$. Детектором гамма-излучения энергии 27 кэВ служил германиевый диод с высокой эффективностью счета. Поглотители содержали 7–9 мг иода-129 на см². Спектры снимали от 2 до 10 сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектроскопия на изотопе ^{121}Sb . Пленки для исследования были нанесены из растворов халькогенидных стекол соответствующих составов с модифицированной матрицей стеклообразователя, в которой часть мышьяка была заменена на сурьму ($\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$)₂Se₃.

Типичные мессбауэровские ^{121}Sb -спектры пленок и стекол приведены на рис. 1.

Значения изомерного сдвига δ в стеклах и пленках указывают на трехвалентное состояние Sb(III) с образованием структурных единиц $\text{SbSe}_{3/2}$. В спектрах исследованных стекол и пленок становятся неразличимыми характерные для цепочно-ленточной структуры монокристалла Sb_2Se_3 два неэквивалентных по координации положения атомов Sb I и Sb II с различными изомерными сдвигами (–4.2 и –7.1 мм/с относительно InSb) [5].

Спектроскопия на изотопе ^{129}I . Были сняты мессбауэровские спектры пленок $50\text{CuI}\cdot 10\text{SbI}_3\cdot 20\text{PbI}_2\cdot 20\text{As}_2\text{Se}_3$. При синтезе стекол, из растворов которых наносили пленки, изотоп иод-129 был введен в разное положение: Cu^{129}I , $\text{Sb}^{129}\text{I}_3$, $\text{Pb}^{129}\text{I}_2$ (рис. 2).

Способ введения мессбауэровского изотопа ^{129}I в стекла практически не влияет на параметры спектров ($\delta = 3.5 \pm 0.2$ мм/с, $\Delta = 1.7 \pm 0.1$ мм/с), что согласуется с термодинамическими расчетами вероятных реакций при синтезе стекол (медь образует последовательно CuI , Cu_2Se , Cu_3As и Cu_3Sb).

Из рис. 2 видно, что спектры пленок и стекол идентичны. Данные спектры практически не отличаются от спектра стекла $50\text{Cu}^{129}\text{I}\cdot 50\text{As}_2\text{Se}_3$, описанного в работе [2].

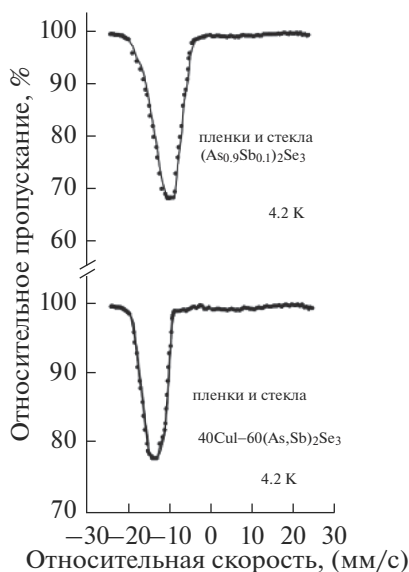


Рис. 1. Мессбауэровские ^{121}Sb -спектры пленок и стекол As_2Se_3 , $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$.

Так как квадрупольное расщепление мало зависит от температуры ($\Delta = 1.7 \pm 0.3$ мм/с), искажения координационных полиэдров ^{129}I в исследованных пленках и стеклах должны быть существенными в отличие от кристалла CuI с тетраэдрической структурой сфалерита и молекулярных кристаллов AsI_3 и SbI_3 . В [3] наблюдалось сильное уменьшение интенсивности мессбауэровской линии ^{129}I и вероятности резонансного поглощения гамма-квантов (примерно в 8 раз) при повышении температуры от 4.2 до 172 К. Это указывает на невысокие (от 1 до 4) координационные числа атомов иода в пленках и стеклах.

На основании полученных в работе результатов можно сделать вывод, что в многокомпонентных пленках $\text{CuI-SbI}_3\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ атомы иода в первой координационной сфере окружены атомами меди или мышьяка.

Данный вывод согласуется с экспериментальными результатами работы [6], в которой методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии было изучено валентное и зарядовое состояние атомов меди в халькогенидных пленках $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$. Было установлено, что атомы меди находятся в состоянии Cu(I) . Исходя из анализа и сопоставления характеристик эмиссионных спектров, было сделано предположение об идентичности геометрии окружения меди в халькогенидных пленках и исходных объемных стеклах.

Таким образом, на основании мессбауэровских и эмиссионных рентгеновских спектров можно предположить, что в пленках $\text{CuI-SbI}_3\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ локальное окружение, валентное и зарядовое состояние атомов меди сохраняется и является идентичным состоянию атомов меди в исходных стеклах.

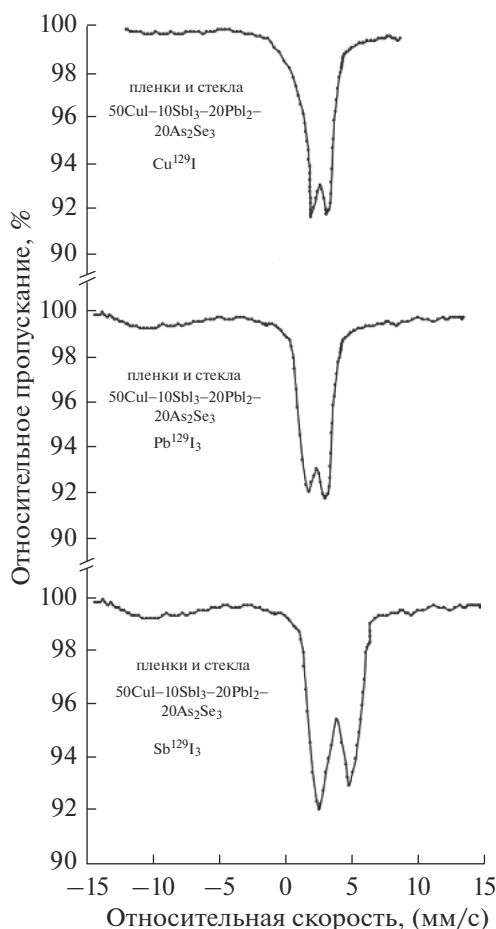


Рис. 2. Мессбауэровские спектры пленок и стекол CuI–SbI₃–PbI₂–As₂Se₃ с меткой изотопа ¹²⁹I в различные положения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено локальное окружение атомов сурьмы и йода в аморфных пленках CuI–SbI₃–As₂Se₃, CuI–PbI₂–SbI₃–As₂Se₃. Параметры мессбауэровских спектров пленок и исходных стекол в пределах погрешности эксперимента одинаковы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lefebvre I., Allan G., Lannoo M., Oliver-Fourcade J.C., Mauri M. Electronic structure of unconventional antimony chalcogenides: theoretical calculations and ¹²¹Sb Mossbauer spectroscopy // Hyperfine Interactions. 1990. V. 53. P. 351–354.
2. 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.

3. *Baidakov D.L.* Synthesis, electrical properties and structural features of copper-containing chalcogenide films produced by chemical deposition method // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. № 9. P. 1351–1358.
4. *Болотов А.М.* Медьпроводящие халькогенидные стекла. Канд. дис. ... канд. хим. наук. СПб. 1993. 117 с.
5. *Ruby S.L., Gilber L.R., Wood G.* Mossbauer studies of amorphous and crystalline antimony selenides // Phys. Lett. 1971. V. 37A. № 5. P. 453–454.
6. *Легин А.В., Байдаков Д.Л., Батраков Ю.Ф., Власов Ю.Г.* Состояние меди в халькогенидных пленках $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, полученных методом химического нанесения // Физ. и хим. стекла. 1997. Т. 23. № 6. С. 606–611.