В. А. Бордовский, Н. И. Анисимова, Ф. С. Насрединов

СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ОЛОВА В МОНООКСИДАХ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Методом мессбауэровской спектроскопии изучено состояние примесных атомов олова в оксидах MnO, FeO, CoO и NiO. Найдено, что олово входит в решетки оксидов в виде ионов Sn^{4+}, образуя комплексы с катионными вакансиями. Исследован распад твердого раствора Sn^{4+} в узлах катионной решетки NiO и определена энергия активации этого процесса (2,0±0,4 эВ).

Ключевые слова: мессбауэровские спектры, примесные атомы, катионные вакансии.

V. Bordovskiy, N. Anisimova, F. Nasredinov

TIN IMPURITY ATOMS STATE IN MONOXIDES OF IRON GROUPS

The condition of impurity tin atoms in oxides MnO, FeO, CoO and NiO has been studied by means of Mossbauer spectroscopy method. It has been found out that tin is included into lattices of oxides in the form of ions Sn^{4+} forming complexes with cationic vacancies. The disintegration of a firm solution Sn^{4+} in sites cationic lattices NiO has been investigated and the energy of activation of this process (2,0±0,4 eV) has been identified.

Key words: Mossbauer spectra, impurity atoms, cationic vacancies.

Известно, что примесные атомы олова в халькогенидах свинца, замещая атомы свинца в кубической решетке типа NaCl, ведут себя как двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией [3, с. 43], причем такие зонды могут служить эффективным инструментом исследования сверхпроводящего фазового перехода в полупроводниках [1, с. 1172]. В этом аспекте представляет интерес состояние примесных атомов в оксидных полупроводниках со структурой типа NaCl — в монооксидах группы железа. Целью настоящей работы было изучение состояния примесных атомов олова (зарядовое состояние, положение в решетке, образование ассоциатов) в оксидах типа MeO (MnO, FeO, CoO и NiO) с помощью абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn.

Образцы MnO, легированные оловом, готовились соосаждением карбонатов двухвалентных марганца и олова с последующим отжигом карбонатов в вакууме 10^{-2} тор при непрерывной откачке в течение одного часа при 1100 К.

Образцы вюстита $Fe_{1-x}O$, легированные оловом, получали отжигом соосажденных оксалатов двухвалентных железа и олова при 500 К в течение трех часов в вакууме 10^{-2} тор при непрерывной откачке.

Образцы CoO, легированные оловом, оловом и железом, оловом и литием, готовились прокалкой нитрата кобальта. Олово, железо и литий в виде хлоридов вводили в расплав $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в кристаллизационной воде. Расплав высушивали, прокаливали на воздухе при 650 °С в течение трех часов, а затем при 1000 °С в течение одного часа в вакууме 10^{-2} тор при непрерывной откачке.

Образцы NiO, легированные оловом, получали термическим разложением нитрата никеля на воздухе при 900 К в течение одного часа. Олово в виде хлорида двухвалентного олова предварительно вводилось в расплав соли в кристаллизационной воде.

Использовались препараты, обогащенные до 92% изотопами ^{119}Sn и ^{57}Fe. Состав синтезированных образцов контролировался по весу и с помощью фазового рентгеновского анализа. Концентрации олова и дополнительной примеси (железо, литий) во всех случаях составляла 0,5 ат. %. Мёссбауэровские спектры ^{119}Sn и ^{57}Fe снимались при 4,2, 80 и 295 К с источниками $Ca^{119}SnO_3$ и ^{57}Co в Pd. Поглотители имели поверхностную плотность 0,1 мг/см^2 по изотопу. Изомерные сдвиги даны относительно α-Fe и SnO_2. Погрешности в определении изомерного сдвига δ составляли ±0,02 мм/с, квадрупольного расщепления Δ ±0,03 мм/с, ширины спектральной линии G ±0,02 мм/с, индукции магнитного поля B ±0,4 Тл и площади под нормированным спектром S ±0,02.

Мессбауэровский спектр MnO:^{119}Sn при 295 К (выше температуры Неля T_N = 122 К для MnO) представлял собой одиночную линию с изомерным сдвигом δ = 0,22 мм/с и шириной G = 0,86 (рис. 1, *а*). При 80 К спектр представлял

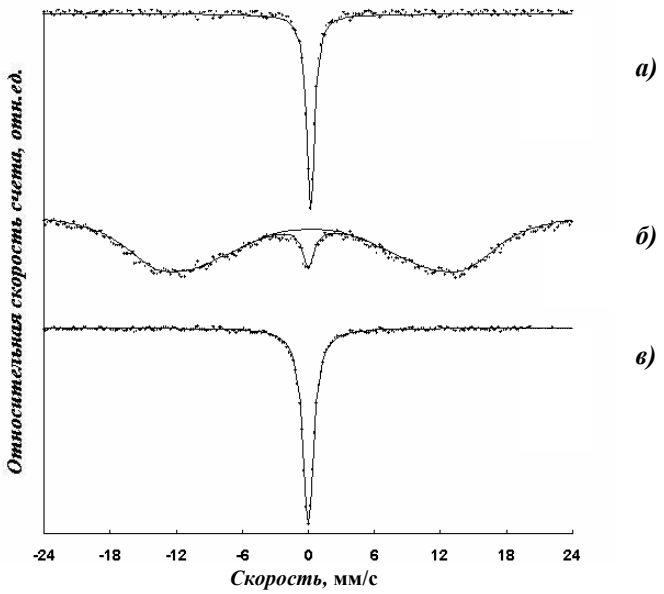

Рис. 1. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в MnO:
а — при 295 К — одиночная линия (δ = 0,22 мм/с, G = 0,86 мм/с); *б* — при 80 К — суперпозиция неразрешенной магнитной структуры (δ_1 ~ 0,2 мм/с, B_1 ~ 21 Тл) и одиночной линии (δ_2 ~ 0 мм/с, G_2 = 1,20 мм/с); *в* — при 80 К после дополнительного отжига образца при 1100 К в течение 10 часов — одиночная линия (δ = 0,00 мм/с, G = 1,20 мм/с)

собой суперпозицию неразрешенной магнитной структуры (δ_1 ~ 0,22 мм/с, среднее значение магнитной индукции на ядрах ^{119}Sn B_1 ~ 21 Тл) и дополнительной одиночной линии (δ = 0,00 мм/с, G = 1,20 мм/с) (рис. 1, *б*). Увеличение продолжительности отжига до 10 часов привело к полному исчезновению магнитно-расщепленного спектра, а экспериментальный спектр представлял собой одиночную уширенную линию (δ = 0,00 мм/с, G = 1,20 мм/с), параметры которой отвечают фазе SnO_2 (рис. 1, *в*). Иными словами, наблюдался распад твердого раствора олова MnO.

Моноокись железа (вюстит) относится к числу окислов переменного состава. При исследовании был выбран состав $Fe_{0,85}O$. Мессбауэровский спектр $Fe_{0,85}O$:^{119}Sn при 295 К (выше температуры Неля T_N ~ 273 К для вюстита) представлял собой одиночную линию (δ = 0,18 мм/с, G = 0,91 мм/с) (рис. 2, *а*). При 80 К спектр имел неразрешенную магнитную структуру (δ ~ 0,1 мм/с, $B_{ср}$ ~ 4 Тл) (рис. 2, *б*). Дополнительный отжиг образца на воздухе при 1100 К в течение трех часов привел к его окислению до α-Fe_2O_3 и к появлению в мессбауэровском спектре ^{119}Sn при 295 К хорошо разрешенного зеемановского секстета, отвечающего единственному состоянию $^{119}Sn^{4+}$ в катионных узлах решетки α-Fe_2O_3 (δ = 0,14 мм/с, квадрупольное расщепление Δ = 0,30 мм/с, B = 12,7 Тл, угол между главной осью тензора ГЭП и направлением вектора магнитной индукции $\theta = 30^o$, G = 0,82 мм/с) (рис. 2, *в*).

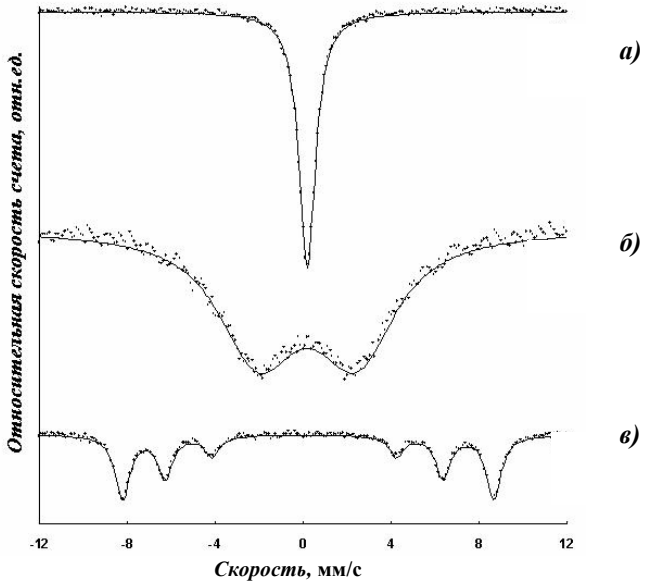

Рис. 2. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в $Fe_{0,85}O$:
а — при 295 К: синглет (δ = 0,18 мм/с, G = 0,91 мм/с); *б* — при 80К: неразрешенная магнитная структура (δ ~ 0,2 мм/с, B ~ 6 Тл); *в* — при 295 К после дополнительного отжига при 1100 К в течение трех часов: секстет (δ = 0,14 мм/с, Δ = 0,30 мм/с, B = 12,7 Тл, G = 0,82 мм/с)

Мессбауэровский спектр CoO:^{119}Sn при 295 К (выше температуры Неля T_N = 291 К для CoO) представлял собой плохо разрешенный квадрупольный дублет (δ = 0,16 мм/с, квадрупольное расщепление Δ = 0,20 мм/с, G = 0,80 мм/с) (рис. 3, *а*). Были измерены спектры примесных атомов олова в CoO, легиро-

ванном наряду с оловом акцепторной примесью лития или донорной примесью железа. Дополнительные примеси не влияли на вид спектров ^{119}Sn (рис. 3, *б, в*). При 80 К все спектры имели неразрешенную магнитную структуру (δ ~ 0,15 мм/с, B ~ 4 Тл) (рис. 3, *г*).

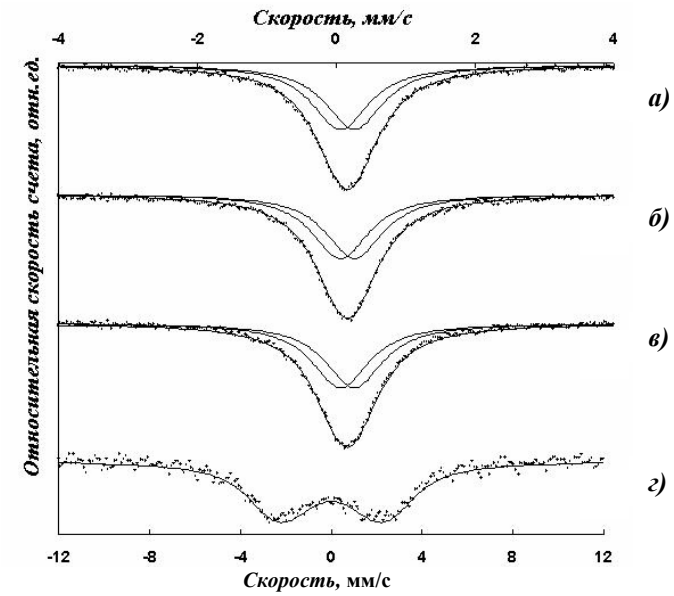

Рис. 3. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в CoO: *а* — образец CoO:^{119}Sn при 295 К: квадрупольный дублет (δ = 0,16 мм/с, Δ = 0,20 мм/с, G = 0,80 мм/с); *б* — образец CoO:^{119}Sn,Li при 295 К: квадрупольный дублет (δ = 0,16 мм/с, Δ = 0,20 мм/с, G = 0,80 мм/с); *в* — образец CoO:^{119}Sn,^{57}Fe при 295 К: квадрупольный дублет (δ = 0,16 мм/с, Δ = 0,20 мм/с, G = 0,80 мм/с); *г* — образец CoO:^{119}Sn при 80 К: неразрешенная магнитная структура (δ ~ 0,2 мм/с, B ~ 4 Тл)

Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Fe в CoO, а также в CoO, легированном одновременно железом и литием (CoO:Fe,Li) и железом и оловом (CoO:Fe,Sn), при 295 К представляли собой наложение двух одиночных линий (δ_1 = 1,14 мм/с, G_1 = 0,30 мм/с и δ_2 = 0,45 мм/с, G_2 = 0,50 мм/с), которые принадлежат двум состояниям ионов железа (рис. 4, *а*). Этот вывод подтверждается и спектрами, снятыми при 80 К: они представляли собой суперпозицию двух секстетов (δ_1 = 1,14 мм/с, G_1 = 0,30 мм/с B_1 =16,7 Тл и δ_2 = 0,45 мм/с, Δ_2 = 0,50 мм/с, G_2 = 0,30 мм/с B_2 = 54,0 Тл) (рис. 4, *б*). Отношение интенсивностей этих спектров зависит от наличия дополнительной примеси лития (рис. 4, *в*), но не зависит от наличия дополнительной примеси олова (рис. 4, *г*).

Мессбауэровский спектр примесных атомов ^{119}Sn в *NiO* при 900 К (выше температуры Неля T_N = 520 К для NiO) представлял собой плохо разрешенный квадрупольный дублет (δ = 0,18 мм/с, Δ = 0,22 мм/с, G = 0, 80 мм/с) (рис. 5, *а*), тогда как 295 и 80 К спектры имели неразрешенную магнитную структуру (при 80 К: δ ~ 0,2 мм/с, B ~ 10 Тл) (рис. 5, *б*).

Отжиг образца NiO^{119}Sn при 1100 К в течение 30 минут привел к изменению тонкой структуры мессбауэровского спектра ^{119}Sn — спектры отожженных образцов, кроме неразрешенной магнитной структуры, имели одиночную (δ ~ 0 мм/с, G ~ 1,2 мм/с) (рис. 4, *в*), а отжиг в течение 30 мин при 1250 К приво-

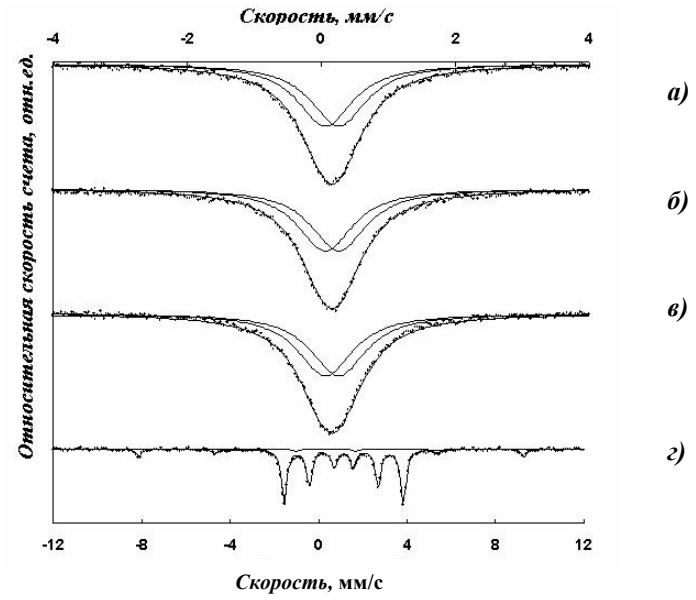

Рис. 4. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Fe в CoO:
а — образец CoO:^{57}Fe при 295 К: два синглета (δ_1 = 1,14 мм/с, G_1 = 0,30 мм/с, S_1 = 0,89 и δ_2 = 0,45 мм/с, G_2 = 0,50 мм/с, S_2 = 0,11); *б* — образец CoO:^{57}Fe, Li при 295 К: два синглета (δ_1 = 1,14 мм/с, G_1 = 0,30 мм/с, S_1 = 0,75 и δ_2 = 0,45 мм/с, G_2 = 0,50 мм/с, S_2 = 0,25); *в* — образец CoO:^{57}Fe, Sn при 295 К: два синглета (δ_1 = 1,14 мм/с, G_1 = 0,40 мм/с, S_1 = 0,88 и δ_2 = 0,45 мм/с, G_2 = 0,40 мм/с, S_2 = 0,12); *г* — образец CoO:^{57}Fe при 80 К: два секстета (δ_1 = 1,14 мм/с, G_1 = 0,30 мм/с, B_1 =16,7 Тл, S_1 = 0,87 и δ_2 = 0,45 мм/с, G_2 = 0,30 мм/с, B_2 = 54,0 Тл, S_2 = 0,13)

дил к полному распаду магнитной фазы (рис. 4, *г).* Фаза, образующаяся при отжиге, была идентифицирована со SnO_2 по величине изомерного сдвига, по ширине линии и температурной зависимости вероятности эффекта. Таким образом, как и в случае MnO, наблюдался распад твердого раствора олова в NiO.

Были измерены спектры примесных атомов олова в NiO, легированном наряду с оловом примесью лития или примесью железа. Дополнительные примеси не влияли на вид спектров ^{119}Sn. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Fe в NiO, а также в NiO, легированном одновременно железом и литием, железом и оловом при 295 и 80 К, представляли собой суперпозицию двух секстетов (при 80 К: δ_1 = 1,14 мм/с, G_1 = 0,30 мм/с B_1 =15,2 Тл и δ_2 = 0,45 мм/с, Δ_2 = 0,60 мм/с, G_2 = 0,30 мм/с B_2 = 53,2 Тл), причем относительная интенсивность этих спектров зависит от наличия дополнительной примеси лития (возрастает интенсивность второго секстета), но не зависит от наличия дополнительной примеси олова.

Изомерный сдвиг всех полученных мессбауэровских спектров ^{119}Sn в монооксидах MeO соответствует иону Sn^{4+}. Наличие магнитных полей на ядрах ^{119}Sn указывает на то, что эти спектры отвечают раствору Sn^{4+} в узлах магнитоупорядоченной катионной подрешетки. Этот результат хорошо описывается на основе простых представлений о размерах ионов олова Sn^{4+} и мест в решетках MeO, которые эти ионы могут занимать. Радиусы нейтрального атома Sn^o и иона Sn^{2+} ($R_{Sn^o} = 1,58\,\text{Å}$ и $R_{Sn^{2+}} = 1,02\,\text{Å}$) значительно превосходят радиусы катион-

ной вакансии ($R_{Mn^{2+}} = 0,91\,\text{Å}, R_{Fe^{2+}} = 0,80\,\text{Å}, R_{Co^{2+}} = 0,78\,\text{Å}, R_{Ni^{2+}} = 0,74\,\text{Å}$) [2, с. 250] и поэтому образование растворов Sn^{o} и Sn^{2+} в MeO мало вероятно. Ионный же радиус $R_{Sn^{4+}} = 0,67\,\text{Å}$ близок к указанным величинам катионных вакансий.

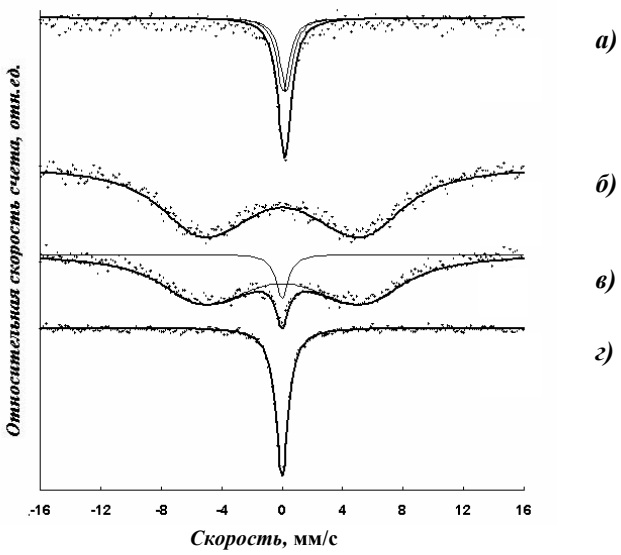

Рис. 5. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в NiO:
а — при 900 К: квадрупольный дублет (δ = 0,18 мм/с, Δ = 0,22 мм/с, G = 0, 80 мм/с);
б — при 80 К: неразрешенная магнитная структура (δ ~ 0. 2 мм/с, B ~ 10 Тл); *в* — при 80 К после дополнительного отжига образца при 1100 К в течение 30 минут: суперпозиция одиночной линии (δ_1 = 0,00 мм/с, G_1 = 1,20 мм/с, S_1 = 0,69) и неразрешенной магнитной структуры (δ_2 ~ 0,2 мм/с, B_2 ~ 10 Тл, S_2 = 0,31); *г* — при 80 К после дополнительного отжига образца при 1250 К в течение 30 минут (одиночная линия δ = 0,00 мм/с, G = 1,20 мм/с)

Величины квадрупольных расщеплений Δ по ряду MnO, FeO, CoO и NiO возрастают от 0,05 мм/с до 0,25 мм/с. Поскольку монооксиды MnO, FeO, CoO и NiO имеют структуру типа NaCl, то наличие квадрупольного расщепления в мессбауэровских спектрах ^{119}Sn свидетельствует об образовании комплексов Sn^{4+} с катионными вакансиями, возникшими для компенсации избыточного заряда, внесенного четырехвалентным ионом в решетку, состоящую из двухвалентных ионов. Нами были рассчитаны величины квадрупольного расщепления Δ для комплексов Sn^{4+} с катионными вакансиями на основе модели точечных зарядов в узлах жесткой решетки. Компоненты тензора градиента электрического поля подсчитывались по формулам:

$$U_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3}\left(\frac{3p_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1\right), U_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5}, \qquad (1)$$

где k — индекс суммирования по подрешеткам; i — индекс суммирования по узлам подрешетки; q, p — декартовы координаты; e^*_k — заряды атомов k-подрешетки; r_{ki} — расстояние от ki-иона до рассматриваемого узла. При расчетах

постоянные решетек MnO, FeO, CoO и NiO брались равными 4,425, 4,299, 4,25 и 4,1768 Å [2, с. 250]. В выражении (1) суммирование велось по ионам ближайшего окружения примесного атома, эффективный заряд иона в оксидах MeO принимался $|e^*| \approx 2e$.

Величина квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра $^{119}Sn^{4+}$ рассчитывалась согласно соотношению

$$\Delta = \frac{1}{2} eQU_{zz}(1-\gamma)\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \qquad (2)$$

где e — заряд электрона; Q — квадрупольный момент ядра ^{119m}Sn; γ — коэффициент Штернхеймера для иона Sn^{4+} (γ = –10); $\eta = \frac{U_{yy} - U_{xx}}{U_{zz}}$ — параметр асимметрии тензора ГЭП; U_{xx}, U_{yy}; U_{zz} — компоненты диагонализированного тензора ГЭП, для которых выполняется уравнение $U_{xx}+U_{yy}+U_{zz}=0$ и соотношение $|U_{zz}|\geq|U_{yy}|\geq|U_{xx}|$.

Оказалось, что расчетная величина квадрупольного расщепления для такой модели меняется от 0,03 мм/с до 0,22 мм/с, что находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями квадрупольного расщепления. Поскольку вид мессбауэровских спектров примесных атомов ^{119}Sn в CoO и NiO не зависел от присутствия дополнительной примеси (лития или железа), то можно сделать вывод, что примесные атомы олова в решетках MeO являются электрически не активными, а избыточный заряд, вносимый в решетки MeO примесными ионами Sn^{4+}, компенсируется зарядом катионных вакансий.

Иная ситуация наблюдалась для случая примесных атомов ^{57}Fe в CoO и NiO. Поскольку отношение интенсивностей мессбауэровских спектров $^{57}Fe^{+3}$ и $^{57}Fe^{+2}$ в этих решетках зависит от наличия дополнительной примеси лития, то можно сделать вывод, что наблюдаемые в спектрах центры Fe^{2+} и Fe^{+3} являются различными зарядовыми состояниями одного и того же донорного центра железа (линия Fe^{+2} соответствует нейтральному $[Fe]^o$, а линия Fe^{+3} — ионизованному $[Fe]^+$ состоянию). Введение дополнительной примеси олова не изменяет соотношения концентраций Fe^{+2} и Fe^{+3} (см. рис. 4, *б*), что дополнительно указывает на то, что примесные атомы олова образуют в CoO электрически нейтральные комплексы «Sn^{+4}-вакансия».

Заряд центров $[Fe]^+$ в решетках MeO может быть скомпенсирован как за счет заряда на акцепторных центрах катионных вакансий, так и за счет изменения концентрации свободных носителей. Уравнение нейтральности для системы типа MeO:Fe будет иметь вид

$$N_{[Fe]^+} = N_{V^-} + 2N_{V^=} - p\,,$$

где $N_{[Fe]^+}, N_{V^-}, N_{V^=}$ — концентрации ионизованных центров железа, однократно и двукратно заряженных вакансий; p — концентрация дырок.

Параметры мессбауэровских спектров не позволяют непосредственно определить способ компенсации ионизованных центров железа. Однако можно

рассчитать величины заряда на вакансиях и концентрации дырок, пользуясь приведенным уравнением и уравнениями, описывающими ионизацию катионных вакансий в решетках типа MeO. Результаты расчета для решетки CoO приведены в таблице. Сравнивая величины концентраций вакансий и дырок в чистом и легированном CoO с концентрацией ионизованных центров железа, можно сделать вывод, что избыточный заряд ионизованных центров железа в CoO при 295 К полностью компенсируется зарядом, локализованным на катионных вакансиях. Спектры CoO : Fe, Li (см. рис. 4, *в*) показывают увеличение доли ионизованных центров железа, как и следовало ожидать, для действия акцепторной примеси (см. табл.).

Параметры	Нелегированный CoC	CoC+0,5%Fe	CoC+0,5%Fe + +0,5%Li	CoC+0,5%Fe + +0,5%Sn
$\frac{S(Fe^{3+})}{S(Fe^{2+})}$		0,11±0,02	0,34±0,02	0,11±0,02
$N_{[Fe]^+}$, см$^{-3}$		$2{,}6 \cdot 10^{19}$	$6{,}8 \cdot 10^{19}$	$2{,}6 \cdot 10^{19}$
$N_{V^-} + 2N_{V^=}$, см$^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{17}$	$2{,}6 \cdot 10^{19}$		
p, см$^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{17}$	$<10^{16}$		

Примечание. $\frac{S(Fe^{3+})}{S(Fe^{2+})}$ — отношение площадей под спектрами Fe^{3+} и Fe^{2+}; $N_{[Fe]^+}$ — концентрация ионизованных центров железа; $N_{V^-} + 2N_{V^=}$ — суммарная концентрация однократно и двукратно заряженных катионных вакансий; p — концентрация дырок в специально нелегированном CoO и в CoO, легированном примесными атомами железа, лития и олова. Данные приведены при 295 К

Магнитные поля на ядрах ^{119}Sn в решетках MeO при температурах ниже T_N обязаны своим возникновением поляризации 5s-электронов олова благодаря взаимодействию их с поляризованными валентными электронами кислорода. Характерной особенностью спектров, измеренных при $T < T_N$, является полное размывание магнитной структуры. Наблюдаемое размытие тонкой структуры связано с распределением ядер ^{119}Sn по магнитным полям. Это распределение может быть объяснено наличием вакансии в первой координационной сфере иона Sn^{4+} в катионной подрешетке. Наличие вакансии, т. е. удаление одного из соседних со Sn^{4+} катионов, приводит к изменению степени поляризации 5s-электронов олова в ту или иную сторону в зависимости от направления магнитного момента удаленного атома. В решетках MeO существуют различные неравноправные положения вакансии из первой координационной сферы Sn^{4+} относительно магнитного слоя, в котором находится примесный ион (вакансия принадлежит этому слою или соседнему с противоположно ориентированными магнитными моментами), которые и приводят к распределению ядер ^{119}Sn по полям.

Для оксидов MnO:Sn и NiO:Sn наблюдался распад твердых растворов при отжиге образцов в области высоких температур (рис. 1, *в* и рис. 4, *г*). По температурной зависимости скорости распада твердого раствора Sn^{4+} в узлах катионной подрешетки окиси никеля нами была определена энергия активации этого процесса, равная 2,0 ± 0,4 эВ. При этом были сделаны следующие предположе-

ния: а) концентрация олова в растворе убывает при отжиге с течением времени по экспоненциальному закону; б) величина поглощения гамма-квантов в максимуме магнитного пика пропорциональна концентрации олова в магнитной фазе; в) вероятности эффекта для олова в SnO_2 и в растворе равны. Диффузия ионов Sn^{4+} к поверхности микрокристаллов окиси никеля, которая ответственна за распад узельного раствора, должна происходить по вакансиям, причем переход олова в междоузлия и обратно маловероятен. Можно также предположить, что комплекс «Sn^{4+}-вакансия» сохраняет устойчивость при температурах отжига и ион олова мигрирует, имея около себя вакансию. Следует отметить близость значений энергий активации самодиффузии никеля (1,92 эВ [2, с. 250]) и диффузии Sn^{4+} в окиси никеля. Это свидетельствует о том, что скорость миграций в обоих случаях определяется одним и тем же процессом — перескоками вакансий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бордовский Г. А., Немов С. А., Марченко А. В., Серегин П. П., Зайцева А. В.* Мессбауэровские U^--центры как инструмент исследования бозе-кондесации в полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. Вып. 10. С. 1172–1179.

2. *Гуденаф Д.* Магнетизм и химическая связь. — М.: Металлургия, 1969.

3. *Кастро Р. А.* Двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2007. Вып. 7(26). С. 43–51.