

REFERENCES

1. *Bardik Donal'd L., Lefermer Uil'jam L.* Neftehimija. 3-e izd., pererab. i dop. / Per. s angl. M.: Olimp-Biznes, 2007. 496 s.
2. *Blajt E. R., Blur D.* Elektricheskie svojstva polimerov / Per. s angl. M.: Fizmatlit, 2008. 376 s.
3. *Val'ter E. M.* Lazernaja spektroskopija atomov i molekul. M.: Mir, 1979. 432 s.
4. *Galihanov M. F., Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A., Temnov D. E., Fomicheva E. E.* Issledovanie stabil'nosti jelektretnogo sostojanija v kompozitnyh polimernyh plenkah s dispersnym napolnitelem // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Estestvennye i tochnye nauki: Nauchnyj zhurnal. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. № 138. S. 25–35.
5. *Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A.* Issledovanie relaksatsii zarjada v plenkah udaroprochnogo polistirola s dobavleniem dioksida titana // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena: Estestvennye i tochnye nauki: nauchnyj zhurnal. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. № 141. S. 25–37.
6. *Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A.* Issledovanie termostimulirovannoj relaksacii poverhnostnogo potentsiala v plenkah udaroprochnogo polistirola s napolnitelem TiO<sub>2</sub> // Fizika dijelektrikov (Dijelektriki–2011): Materialy XII Mezhdunarodnoj konferentsii, Sankt-Peterburg, 23–26 maja 2011 g. SPB.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. T. 2. S. 78–81.
7. *Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A.* Issledovanie elektricheskoi relaksatsii v kompozitnyh polimernyh materialah na osnove UPS metodami dijelektricheskoi i termoaktivatsionnoj spektroskopii: Materialy mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoi konferencii «Polimernye kompozity i tribologija» (Polikomtrib–2011), Gomel', Belarus': IMMS NANB, 2011. S. 73.
8. *Dzhenkins A., Ledvis A.* Reakcionnaja sposobnost', mehanizmy reakcij i struktura v himii polimerov / Per. s angl. M.: Mir, 1977. 645 s.
9. *Egorova E. I., Koptenarmusov V. B.* Osnovy tehnologii polistirol'nyh plastikov. SPb: Himizdat, 2005. 272 s.
10. *Zolotarev V. M., Morozov V. N., Smirnova V. E.* Opticheskie postojannye prirodnyh i tehnicheskikh sred: Spravochnik. L.: Himija, 1984. 215 s.
11. *Krompton T.* Analiz plastikov / Per. s angl. M.: Mir, 1988. 679 s.
12. *Kuptsov A. H., Zhizhin G. N.* Fur'e-KR i Fur'e-IK spektry polimerov: Spravochnik. M.: Fizmatlit, 2000. / 582 s.
13. *Lisichkin G. V., Fadeev A. Ju.* Himija privityh poverhnostnyh soedinenij. M.: Fizmatlit, 2003. 592 s.
14. *Prech E., Bjul'mann F., Affol'ter K.* Opredelenie stroenija organicheskikh soedinenij / Per. s angl. M.: BINOM. Laboratorija znanij; Mir, 2006. 440 s.
15. *Radcing A. A.* Parametry atomov i atomnyh ionov: Spravochnik. M.: Jenergoatomizdat, 1986. 343 s.
16. *Stid D. V., Jetvud D. L.* Supramolekuljarnaja himija / Per. s angl.: V 2 t. M.: Akademkniga, 2007. T. 1. 480 s.
17. *Harrik N.* Spektroskopija vnutrennego otrazhenija / Per. s angl. M.: Mir, 1970. 336 s.
18. *Gulyakova A., Frübing P., and Gorokhovatskiy Yu.* Relaxation processes in high-impact polystyrene films with titanium dioxide inclusions: Materialy XII Mezhdunarodnoj konferentsii, Sankt-Peterburg, 23–26 maja 2011 g. SPB.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. T. 2. S. 56–59.
19. *Gulyakova A., Frübing P., and Gorokhovatskiy Yu.* Relaxation processes and electrets properties of titanium-dioxide filled high-impact polystyrene films // Proceedings of 14<sup>th</sup> International Symposium on Electrets, Montpellier, France, 2011. P. 139–140.

**Г. А. Бордовский, А. В. Марченко,  
М. Ю. Кожокарь, А. С. Налетко**

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ U<sup>-</sup>ЦЕНТРЫ ОЛОВА  
В ХАЛЬКОГЕНИДАХ СВИНЦА И ГЕРМАНИЯ**

*Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе <sup>119m</sup>Sn(<sup>119m</sup>Sn) показано, что примесные атомы олова в PbS и PbSe находятся в регулярных узлах катионной подрешетки и являются двухэлектронными донорами: центры двухвалентного*

шестиординированного олова  $\text{Sn}_6^{2+}$  отвечают нейтральным донорам, а центры четырехвалентного шестиординированного олова  $\text{Sn}_6^{4+}$  — двукратно ионизованным донорам. Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов PbS и PbSe линии, отвечающей однократно ионизованному донору  $\text{Sn}_6^{3+}$ , свидетельствует о том, что олово образует в PbS и PbSe двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией. Валентное и координационное состояния атомов олова в стеклах  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  зависит от содержания халькогена в составе стекла — в стеклах, обогащенных халькогеном, олово стабилизируется только в состоянии  $\text{Sn}_6^{4+}$ , а в стеклах, обедненных халькогеном, — в состояниях  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$ . Атомы олова образуют в структуре стекол амфотерные U-центры: центры  $\text{Sn}_6^{4+}$  отвечают ионизованным донорам, а центры  $\text{Sn}_3^{2+}$  — ионизованным акцепторам.

**Ключевые слова:** примесные атомы, электронный обмен, эмиссионная мессбауэровская спектроскопия.

G. A. Bordovsky, A. V. Marchenko,  
M. Yu. Kozhokar, A. S. Naletko

#### MOSSBAUER U - TIN CENTERS IN LEAD CHALCOGENIDES AND GERMANIUM

The method of Mössbauer emission spectroscopy ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ )) showed that tin impurity atoms in PbS and PbSe are in regular cation sublattice and that they are two-electron donors: the six-coordinated tin centers  $\text{Sn}_6^{2+}$  bivalent corresponds to the neutral donors and six-coordinated tin centers tetravalent  $\text{Sn}_6^{4+}$  correspond to doubly ionized donors. The absence of Mössbauer spectra of partially compensated samples of PbS and PbSe lines corresponding to the singly ionized donor indicates that the tin forms in PbS and PbSe two-electron donor centers with negative correlation energy. The valence and coordination state of tin atoms in glasses  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  and  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  depends on the content of chalcogen in the glass — a glass-rich chalcogen, tin is stabilized only in the state  $\text{Sn}_6^{4+}$ , and in glasses, dining chalcogen, — in the states  $\text{Sn}_6^{4+}$  and  $\text{Sn}_3^{2+}$ . Tin atoms form in the structure of amphoteric U-center:  $\text{Sn}_6^{4+}$  response to ionized donors, and the centers  $\text{Sn}_3^{2+}$  response to ionized acceptors.

**Keywords:** impurity atoms, electron exchange, Mössbauer emission spectroscopy.

Методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  было показано, что примесные атомы олова в сульфиде и селениде свинца образуют двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией (U-центры) [1]. Однако по-прежнему остается открытым вопрос о числе состояний, образуемых оловом в халькогенидах свинца. Например, в работе [2] наряду с оловом, находящимся в катионных узлах решеток PbS и PbSe, обнаружены ассоциаты олова с дефектами решетки (тогда как в предыдущих [3] и последующих исследованиях [4] тех же авторов такие состояния олова не обнаружены). Не ясны физические причины появления в мессбауэровских спектрах PbS:  $^{119}\text{Sn}$ , измеренных при температурах  $\sim 480$  К, отдельной линии  $\text{Sn}_6^{3+}$ , обнаруженной в работе [5], тогда как в предыдущих работах такая линия не была обнаружена [6].

Идеология  $U^-$ -центров была также использована для объяснения физико-химических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) [7]. Однако здесь остается нерешенной главная проблема — прямыми экспериментальными методами такие центры в аморфных полупроводниках обнаружены не были [1].

Все это побудило нас провести детальное исследование  $U^-$ -центров в халькогенидах свинца и германия методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ), когда в исследуемый материал вводится радиоактивный материнский изотоп  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , после распада которого образуется дочерний атом  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ . Эмиссионный вариант спектроскопии позволяет исследовать примесные атомы с предельно низкой концентрацией, что является принципиально важным для понимания природы электрической активности олова в халькогенидах свинца и германия.

Халькогениды свинца и твердые растворы на их основе получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при  $650^\circ\text{C}$  в течение 120 часов. Все образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. Стеклообразные сплавы  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  синтезировались при температуре  $950^\circ\text{C}$ . Закалка расплава проводилась на воздухе. Критериями стеклообразного состояния служили раковистый излом, отсутствие линий на дебаеграммах, отсутствие включений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей в металлмикроскопе МИМ-7 и инфракрасном микроскопе МИК-1. Состав стекол контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Мессбауэровские источники получали путем сплавления готовых образцов с металлическим оловом, меченым изотопом  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , так что оценочная концентрация примесных атомов олова не превышала  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) измерялись при 80 и 295 К с поглотителем  $\text{CaSnO}_3$  (поверхностная плотность по олову —  $5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Спектр с таким поглотителем и источником  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$  представлял собой одиночную линию с шириной на полувысоте  $\Gamma = 0.79 \pm 0.01 \text{ мм/с}$ , которая принималась за аппаратную ширину спектральной линии.

#### **Халькогениды свинца**

##### *Идентификация $U^-$ -центров олова в сульфиде и селениде свинца*

Эмиссионные мессбауэровские спектры электронных вырожденных образцов  $\text{Pb}_{0.998}\text{Sn}_{0.002}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{0.998}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}$  (они содержали сверхстехиометрический свинец, который образует мелкие одноэлектронные донорные состояния в халькогенидах свинца) при 80 и 295 К представляли собой одиночные линии аппаратной ширины (рис. 1), изомерный сдвиг которых не зависит от температуры и близок к изомерным сдвигам мессбауэровских спектров спектра сульфида  $\text{SnS}$  и селенида двухвалентного олова  $\text{SnSe}$  (см. табл. 1). Отсутствие квадрупольного расщепления спектров образцов  $\text{Pb}_{0.998}\text{Sn}_{0.002}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{0.998}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}$  указывает на то, что эти спектры относятся к центрам двухвалентного шестикоординированного олова  $\text{Sn}_6^{2+}$  в катионной подрешетке  $\text{PbS}$ .

Мессбауэровские спектры дырочных образцов  $\text{Pb}_{0.994}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.004}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{0.990}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.008}\text{Se}$  (натрий в решетках халькогенидов свинца играет роль мелких одноэлектронных акцепторов) при 80 и 295 К также представляли собой одиночные линии аппаратной ширины (рис. 2), изомерный сдвиг которых не зависит от температуры и близок к изомерным сдвигам мессбауэровских спектров спектра сульфида  $\text{SnS}_2$  и селенида четырехвалентного олова  $\text{SnSe}_2$  (см. табл. 1). Отсутствие уширения спектров указывает на то, что эти спектры относятся к центрам четырехвалентного шестикоординированного олова  $\text{Sn}_6^{4+}$  в катионной подрешетке  $\text{PbS}$ .

Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) твердых растворов  $\text{Pb}_{0.998}\text{Sn}_{0.002}\text{S}$ ,  $\text{Pb}_{0.994}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.004}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{0.998}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}$ ,  $\text{Pb}_{0.990}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.008}\text{Se}$  при 80 К и 295 К. Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие центрам  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ .

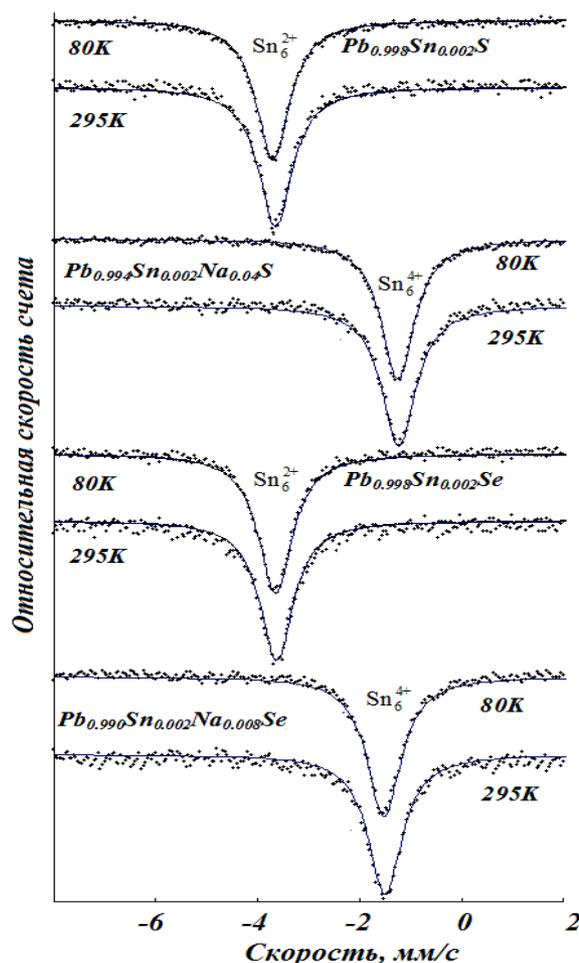


Таблица 1

 Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) в халькогидах свинца

Состав	Центр	IS, мм/с	G, мм/с	S, отн.ед.	IS, мм/с	G, мм/с	S, отн.ед.
		80 К			295 К		
$\text{Pb}_{0.998}\text{Sn}_{0.002}\text{S}$	$\text{Sn}_6^{2+}$	3,70	0,79	1,00	3,65	0,80	1,00
$\text{Pb}_{0.994}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.004}\text{S}$	$\text{Sn}_6^{4+}$	1,25	0,80	1,00	1,23	0,81	1,00
$\text{Pb}_{0.998}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}$	$\text{Sn}_6^{2+}$	3,65	0,81	1,00	3,63	0,79	1,00
$\text{Pb}_{0.990}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.008}\text{Se}$	$\text{Sn}_6^{4+}$	1,52	0,80	1,00	1,50	0,81	1,00
$\text{Pb}_{0.996}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.002}\text{S}$	$\text{Sn}_6^{2+}$	3,70	0,80	0,51	3,62	0,86	0,41
	$\text{Sn}_6^{4+}$	1,25	0,81	0,49	1,36	0,85	0,59
$\text{Pb}_{0.996}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.002}\text{Se}$	$\text{Sn}_6^{2+}$	3,55	0,91	0,56	3,12	1,54	0,78
	$\text{Sn}_6^{4+}$	1,56	1,05	0,44	2,01	1,34	0,22
Погрешности		$\pm 0,02$					

Примечание: IS — изомерный сдвиг относительно  $\text{CaSnO}_3$ ; G — ширина спектра на полувысоте; S — площади под спектрами  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ .

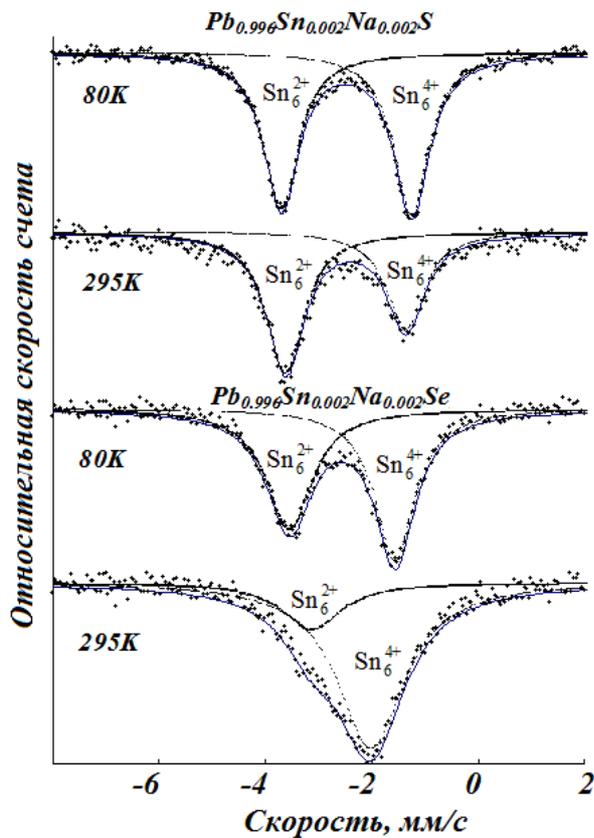


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}Sn$  ( $^{119m}Sn$ ) твердых растворов  $Pb_{0.996}Sn_{0.002}Na_{0.002}S$  и  $Pb_{0.996}Sn_{0.002}Na_{0.002}Se$  при 80 К и 295 К.

Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие центрам  $Sn_6^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$ .

Меняя соотношение концентраций олова и акцептора, можно изменять в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов  $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS$  и  $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$  соотношение между интенсивностями линий центров  $Sn_6^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$ . В частности, на рис. 2 приведены эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}Sn$  ( $^{119m}Sn$ ) твердых растворов  $Pb_{0.996}Sn_{0.002}Na_{0.002}S$  и  $Pb_{0.996}Sn_{0.002}Na_{0.002}Se$ , которые при температуре от 80 К представляют собой суперпозицию линий, изомерные сдвиги которых совпадают с изомерными сдвигами рассмотренных выше спектров  $Sn_6^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$ , хотя и наблюдается сближение этих линий при повышении температуры до 295 К (наиболее отчетливо это проявляется для спектра  $Pb_{0.996}Sn_{0.002}Na_{0.002}Se$ ). Отметим, что мы не смогли обнаружить в мессбауэровских спектрах  $^{119m}Sn$  ( $^{119m}Sn$ ) твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xNa_yS$  и  $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$  в интервале  $0,5 < x < 2,0$  и в области температур  $80\text{ К} < T < 480\text{ К}$  иных состояний, кроме состояний  $Sn_6^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$ . По-видимому, спектральные линии, обнаруженные в работах [2; 3; 4] и приписанные необычным состояниям олова в решетках PbS и PbSe, связаны с недостаточным статистическим набором экспериментальных спектров, а также с процессами окисления олова при измерении спектров в области высоких температур.

Изменение тонкой структуры мессбауэровских спектров образцов  $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS$  и  $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$  при изменении степени компенсации объясняется тем, что примесные атомы олова замещают атомы свинца в кубической решетке PbX и играют роль глубоких доноров. Центры  $Sn_6^{2+}$  отвечают нейтральным, а центры  $Sn_6^{4+}$  — двукратно ионизованным состояниям донорного центра олова в PbX. Тот факт, что в частично компенсированных образцах не наблюдается однократно ионизованный центр  $Sn_6^{3+}$ , указывает на то, что олово

в решетках PbS и PbSe образует двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией (поскольку для таких центров состояние  $\text{Sn}_6^{3+}$  является неустойчивым, распадающимся по реакции диспропорционирования  $2\text{Sn}_6^{3+} \rightarrow \text{Sn}_6^{2+} + \text{Sn}_6^{4+}$ ).

Энергетические уровни олова в PbS лежат в нижней половине запрещенной зоны (образцы  $\text{Pb}_{0.996}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.002}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{0.994}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.004}\text{S}$  были дырочными невырожденными, т.е. химический потенциал, привязанный к уровням олова, лежит в нижней половине запрещенной зоны), а для PbSe — на фоне валентной зоны (образцы  $\text{Pb}_{0.996}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.002}\text{Se}$  и  $\text{Pb}_{0.990}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.008}\text{Se}$  были дырочными вырожденными, т.е. химический потенциал, привязанный к уровням олова, лежит на фоне валентной зоны). Последнее обстоятельство объясняет тот факт, что для получения в мессбауэровском спектре  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{Se}$  только состояния  $\text{Sn}_6^{4+}$  необходимо введение избыточного количества акцепторов (т.е. реализовать ситуацию, когда  $2N_{\text{Na}} \gg N_{\text{Sn}}$ ) — концентрация дырок в  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{Se}$  оказывается сравнимой с концентрацией акцепторов, и в уравнении электронейтральности следует учитывать как концентрацию акцепторов, так и концентрацию дырок.

Сближение линий  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  в мессбауэровских спектрах  $\text{Pb}_{0.996}\text{Sn}_{0.002}\text{Na}_{0.002}\text{Se}$  при повышении температуры от 80 до 295 К объясняется процессом электронного обмена между этими центрами, причем характерное время обмена между состояниями при 295 К оказывается порядка времени жизни мессбауэровского уровня  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $\tau_0 \sim 20$  нс) (в спектре наблюдается не одна линия «усредненного» состояния, а сохраняются отдельные линии  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ ). Сближение линий при повышении температуры нельзя объяснить температурной зависимостью изомерных сдвигов спектров  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ , поскольку для них изомерные сдвиги слабо зависят от температуры.

В общем случае тонкая структура мессбауэровских спектров  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}$  и  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{Se}$  должна зависеть не только от частоты электронного обмена, но и от использованного варианта мессбауэровской спектроскопии. Если время жизни состояний  $\text{Sn}_6^{2+}$  ( $\tau_n$ ) и  $\text{Sn}_6^{4+}$  ( $\tau_i$ ) много меньше времени жизни мессбауэровского уровня  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $\tau_0 \sim 20$  ns), то эмиссионные и абсорбционные спектры будут тождественными — в спектрах должна наблюдаться одна линия с изомерным сдвигом

$$\delta = \frac{\delta_i + R\delta_n}{R + 1}, \quad (1)$$

здесь  $\delta_i$  и  $\delta_n$  — изомерные сдвиги спектров  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ ; R — отношение площадей под спектрами  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ .

Если  $\tau_n, \tau_i \gg \tau_0$ , то абсорбционные и эмиссионные спектры будут различаться: в абсорбционном спектре будут наблюдаться линии  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  с отношением интенсивностей R, тогда как в эмиссионном спектре будет наблюдаться лишь линия  $\text{Sn}_6^{4+}$ . Это связано с тем, что конвертированный изомерный переход в материнских атомах  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$  приводит к появлению многократно заряженных ионов олова  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , которые за время, много меньшее  $\tau_0$ , переходят в нейтральное состояние и затем медленно (за время  $\gg \tau_0$ ) устанавливается равновесие между нейтральными и двукратно ионизованными центрами. В случае медленного электронного обмена (случай примесных атомов олова в PbS и PbSe) к моменту  $\tau_0$

равновесие не успевает установиться и, как следствие, в эмиссионном мессбауэровском спектре должно наблюдаться только состояние  $\text{Sn}_6^{4+}$ .

Абсорбционные мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  твердых растворов на основе селенида свинца известны [1] и, как следует из полученных нами результатов, не подтверждается предположение о различии в тонкой структуре эмиссионных и абсорбционных спектров олова и, по-видимому, механизм возникновения многозарядных ионов олова в результате конвертированного изомерного перехода в материнских атомах  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$  справедлив лишь для свободных атомов, тогда как в конденсированных средах конечной зарядовой формой стабилизации дочернего атома является зарядовое состояние материнского атома.

**Стеклообразные халькогениды германия**

Для идентификации  $U^-$ -центров нами было предпринято исследование стекол  $\text{Ge}_{0.33}\text{S}_{0.67}$ ,  $\text{Ge}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ ,  $\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67}$ ,  $\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ ,  $\text{Ge}_{0.285}\text{Pb}_{0.15}\text{S}_{0.564}$  и  $\text{Ge}_{0.27}\text{Pb}_{0.17}\text{Se}_{0.56}$  методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ): предполагалось, что примесные атомы олова изовалентно замещают атомы германия в структурной сетке стекла и локальная структура олова отражает локальную структуру атомов германия.

Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) стекол  $\text{Ge}_{0.328}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_{0.67}$  и  $\text{Ge}_{0.328}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}_{0.67}$  (обогащенных халькогеном по отношению к стехиометрическому составу  $\text{GeX}_2$ ), представляют собой разрешенные квадрупольные дублеты, отвечающие четырехвалентному шестикоординированному олову  $\text{Sn}_6^{4+}$  (спектр I), (рис. 3 и 4), причем величина изомерного сдвига спектров типична для олова, имеющего в локальном окружении только атомы халькогена (типа спектров  $\text{SnSe}_2$  и  $\text{SnS}_2$ ) (см. табл. 2). Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) стекол, обедненных халькогеном ( $\text{Ge}_{0.398}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_{0.6}$  и  $\text{Ge}_{0.298}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}_{0.6}$ ) представляют собой наложение плохо разрешенного квадрупольного дублета, отвечающего  $\text{Sn}_6^{4+}$  (спектр I), и квадрупольного дублета, отвечающего двухвалентному трехкоординированному олову  $\text{Sn}_3^{2+}$  (спектр II), изомерный сдвиг которого типичен для спектров соединений двухвалентного олова, имеющего в локальном окружении только атомы халькогена (типа спектров  $\text{SnSe}$  и  $\text{SnS}$ ) (см. табл. 2). Наконец, эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) стекол, содержащих свинец ( $\text{Ge}_{0.283}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.15}\text{S}_{0.565}$  и  $\text{Ge}_{0.268}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.17}\text{Se}_{0.56}$ ), представляют собой квадрупольные дублеты, отвечающие  $\text{Sn}_3^{2+}$ .

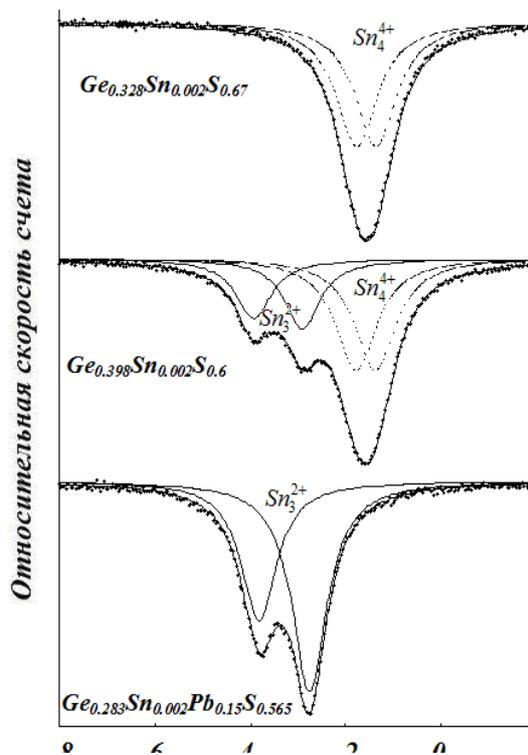


Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) стекол  $\text{Ge}_{0.328}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_{0.670}$ ,  $\text{Ge}_{0.398}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_{0.600}$  и  $\text{Ge}_{0.283}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.150}\text{S}_{0.565}$ . Показано разложение спектров на компоненты, отвечающие  $\text{Sn}_4^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$ .

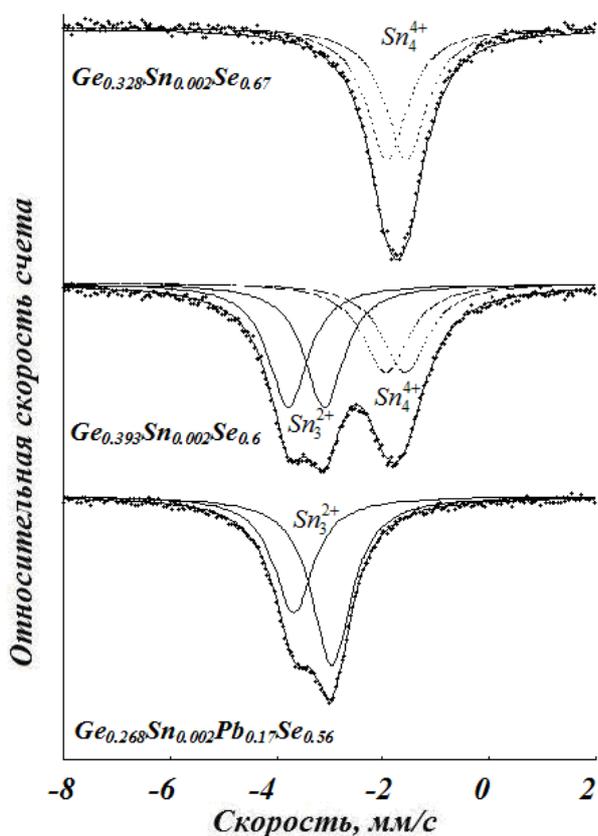


Рис. 4. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) стекол  $\text{Ge}_{0.328}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}_{0.670}$ ,  $\text{Ge}_{0.398}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}_{0.600}$  и  $\text{Ge}_{0.268}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.170}\text{Se}_{0.560}$ . Показано разложение спектров на компоненты, отвечающие  $\text{Sn}_4^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$

мессбауэровских спектрах.

В мессбауэровских спектрах стекол не отмечалось появления трехвалентного олова. Такое поведение примесных атомов олова можно объяснить, если предположить, что олово в структуре стекол  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  образует U-центры амфотерного типа: состояние  $\text{Sn}_6^{4+}$  отвечает ионизованному донорному центру олова, а состояние  $\text{Sn}_3^{2+}$  — ионизованному акцепторному центру олова. Влияние состава стекол на соотношении концентраций центров  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$  может быть объяснено в рамках модели, согласно которой избыточные атомы халькогена (по отношению к стехиометрическому составу  $\text{GeX}_2$ ) в структуре стекол  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  являются мелкими акцепторами (как сверхстехиометрические атомы халькогена в халькогенидах свинца являются мелкими акцепторами), а атомы свинца — мелкими донорами (как сверхстехиометрические атомы свинца в халькогенидах свинца являются мелкими донорами). Тогда увеличение концентрации халькогена должно приводить к увеличению доли ионизованных донорных центров олова  $\text{Sn}_6^{4+}$ , а введение свинца в состав стекла — к стабилизации олова в состоянии  $\text{Sn}_3^{2+}$ . Именно это мы и наблюдали в

Таблица 2

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров примесных атомов  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) в стеклообразных сплавах  $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$ ,  $\text{Ge}_4\text{S}_6$ ,  $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ ,  $\text{Ge}_4\text{Se}_6$ ,  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$  и  $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$

Состав	Центр $\text{Sn}_6^{4+}$				Центр $\text{Sn}_3^{2+}$			
	IS, мм/с	QS, мм/с	G, мм/с	S, отн.ед.	IS, мм/с	QS, мм/с	G, мм/с	S, отн.ед.
$\text{Ge}_{32.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}_{67}$	1,56	0,40	1,05	1,00				
$\text{Ge}_{39.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}_{60}$	1,57	0,40	1,05	0,65	3,42	1,02	0,90	0,35
$\text{Ge}_{28.3}\text{Sn}_{0.2}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$					3,29	1,06	0,90	1,00
$\text{Ge}_{32.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Se}_{67}$	1,73	0,35	0,95	1,00				
$\text{Ge}_{39.3}\text{Sn}_{0.2}\text{Se}_{60}$	1,75	0,35	0,95	0,43	3,44	0,68	0,90	0,57
$\text{Ge}_{26.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$					3,30	0,67	0,90	1,00
Погрешности	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$

Примечание: IS — изомерный сдвиг относительно  $\text{CaSnO}_3$ ; G — ширина спектра на полувысоте; QS — квадрупольное расщепление; S — площади под спектрами  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ .

### Заключение

Примесные атомы олова в PbS и PbSe находятся в регулярных узлах катионной подрешетки и являются двухэлектронными донорами. Линия  $\text{Sn}_6^{2+}$  в мессбауэровских спектрах  $^{119}\text{Sn}$  отвечает нейтральным, а линия  $\text{Sn}_6^{4+}$  — двукратно ионизованным состояниям донорного центра олова в PbS и PbSe. Отсутствие в мессбауэровских спектрах  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) частично компенсированных образцов PbS и PbSe линии  $\text{Sn}_6^{3+}$  (однократно ионизованное состояние донорного центра олова) указывает на то, что олово образует в PbS и PbSe двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией. Энергетические уровни олова в PbS лежат в нижней половине запрещенной зоны, а в PbSe — на фоне состояний валентной зоны. Процесс быстрого двухэлектронного обмена между нейтральными и ионизованными донорными центрами олова в частично компенсированных твердых растворах PbSe реализуется с использованием состояний валентной зоны, причем электронные состояния олова отделены от делокализованных состояний валентной зоны потенциальным барьером. Частота обмена растет с ростом температуры, не зависит от концентрации центров олова.

Валентное и координационное состояния атомов олова в стеклах  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  зависят от содержания халькогена в составе стекла. В стеклах, обогащенных халькогеном, олово стабилизируется только в состоянии  $\text{Sn}_6^{4+}$ , а в стеклах, обедненных халькогеном, олово стабилизируется в состояниях  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$ , но во всех случаях в локальном окружении атомов олова находятся только атомы халькогена. Атомы олова образуют в структуре стекол амфотерные мессбауэровские U-центры: центры  $\text{Sn}_6^{4+}$  отвечают ионизованным донорам, а центры  $\text{Sn}_3^{2+}$  — ионизованным акцепторам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бордовский Г. А., Марченко А. В.* Идентификация U-центров в кристаллических и стеклообразных полупроводниках и полуметаллах методом мессбауэровской спектроскопии. СПб.: Наука, 2010. 279 с.
2. *Кастро Р. А.* Двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки (физика, математика, химия, современная техника и технология, естествознание). 2007. № 7(26). С. 43–50.
3. *Насрединов Ф. С., Прокофьева Л. В., Курмантаев А. Н., Серегин П. П.* Двухэлектронный обмен между центрами олова в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. Вып. 3. С. 862–866.
4. *Немов С. А., Насрединов Ф. С., Серегин П. П., Серегин Н. П., Хужакулов Э. С.* Энергетические параметры двухэлектронных центров олова в PbSe // ФТП 2005. Т. 39. Вып. 6. С. 669–672.
5. *Прокофьева Л. В., Насрединов Ф. С., Никулин Ю. А., Серегин П. П.* Наблюдение методом Мессбауэра перезарядки атомов олова в твердых растворах халькогенидов олова и свинца // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. Вып. 6. С. 1630–1634.
6. *Цэндина К. Д.* Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. СПб.: Наука, 1996. 485 с.
7. *Nasredinov F. S., Turaev E. Yu., Seregin P. P., Rakhmatullaev H. B., Bakhadyrkhanov M. K.* Mechanism of the Two-Electron Exchange between Neutral and Ionized Centers of Tin in the  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$  Solid Solutions // Phys. stat. sol.(a). 1990. V. 121. № 2. P. 571–577.

## REFERENCES

1. *Bordovskij G. A., Marchenko A. V.* Identifikacija U<sup>-</sup>tsehtrov v kristallicheskih i stekloobraznyh poluprovodnikah i polumetalloh metodom messbaujerovskoj spektroskopii. SPb.: Nauka, 2010. 279 s.
2. *Kastro R. A.* Dvuhjelektronnye tsentry s otritsatel'noj korreljatsionnoj energiej v tverdyh rastvorah Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se // *Izvestija R im. A. I. Gercena: Estestvennye i tochnye nauki (fizika, matematika, himija, sovremennaja tehnika i tehnologija, estestvoznanie)*. 2007. № 7(26). S. 43–50.
3. *Nasredinov F. S., Prokof'eva L. V., Kurmantaev A. N., Seregin P. P.* Dvuhjelektronnyj obmen mezhdue centrami olova v tverdyh rastvorah Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se // *Fizika tverdogo tela*. 1984. T. 26. Vyp. 3. S. 862–866.
4. *Nemov S. A., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Seregin N. P., Huzhakulov E. S.* Energeticheskie parametry dvuhjelektronnyh tsentrov olova v PbSe // *FTP*. 2005. T. 39. Vyp. 6. S. 669–672.
5. *Prokof'eva L. V., Nasredinov F. S., Nikulin Ju. A., Seregin P. P.* Nabljudenie metodom Messbaujera perezarjadki atomov olova v tverdyh rastvorah hal'kogenidov olova i svintsia // *Fizika tverdogo tela*. 1982. T. 24. Vyp. 6. S. 1630–1634.
6. *Tsjendina K. D.* Jelektronnye javlenija v hal'kogenidnyh stekloobraznyh poluprovodnikah. SPb.: Nauka, 1996. 485 s.
7. *Nasredinov F. S., Turaev E. Yu., Seregin P. P., Rakhmatullaev H. B., Bakhadyrkhanov M. K.* Mechanism of the Two-Electron Exchange between Neutral and Ionized Tsenters of Tin in the PbS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> Solid Solutions // *Phys. stat. sol.(a)*. 1990. V. 121. № 2. P. 571–577.

*M. A. Goryaev, A. П. Smirnov*

### СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСIBILИЗАЦИЯ ФОТОТЕРМОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕАРАТА СЕРЕБРА

*Рассмотрены процессы спектральной сенсibilизации красителями фототермографических материалов на основе композиций галогенидов и стеарата серебра. Описана методика измерения показателя преломления порошкообразных материалов. Предложена иммерсионная жидкость для рефрактометрических исследований стеарата серебра. Определен показатель преломления стеарата серебра, величина которого составила 1,515.*

**Ключевые слова:** спектральная сенсibilизация, фототермографические материалы, показатель преломления, рефрактометрия, порошкообразные материалы, иммерсионная жидкость, стеарат серебра.

*M. Goryaev, A. Smirnov*

### THE SPECTRAL SENSITIZATION OF PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIALS AND THE OPTICAL PROPERTIES OF SILVER STEARATE

*The processes of spectral sensitization with dyes of photothermographic materials based on the compositions of halogen silver and silver stearate are regarded. The method of refractive index measurement for powder materials is described. The immersion liquid for the refractive investigations of the silver stearate is suggested. It is found that silver stearate refractive index is equal 1,515.*

**Keywords:** spectral sensitization, photothermographic materials, refractive index, refractometry, powder materials, immersion liquid, silver stearate.