ФИЗИКА

Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, А. В. Зайцева, А. В. Николаева

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Ag_{1-X}Sn_{1+X}Se_2$ и $Ag_{1-X}Sn_{1+X}Te_2$

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе 119 Sn показано, что в соединении переменного состава $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ реализуется состояние олова, отвечающее формально трехвалентному олову и возникающее в результате быстрого электронного обмена между ионами Sn^{2+} и Sn^{4+} , находящимися в узлах решетки типа NaCl. Для соединения $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$ аналогичное состояние олова возникает в результате взаимодействия ионов Sn^{4+} с электронами зоны проводимости.

Ключевые слова: твердые растворы, электронный обмен, мессбауэровская спектроскопия.

G. Bordovskii, A. Marchenko, A. Zaitseva, A. Nikolaeva

MECHANISMS OF ELECTRONIC EXCHANGE IN SOLID SOLUTIONS Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se₂ и Ag_{1-x}Sn_{1+x}Te₂

A ¹¹⁹Sn Mossbauer study of the $Ag_{1-y}Sn_{1+x}Se_2$ compound reveals a tin state which formally corresponds to trivalent tin and is produced as a result of a fast electron exchange between Sn^{2+} and Sn^{4+} ions occupying NaCI-type lattice sites. A similar tin state appears in $Ag_{1-y}Sn_{1+x}Te_2$ in the interaction of Sn^{4+} ions with conduction band electrons.

Keywords: solid solutions, electron exchange, Mössbauer spectroscopy.

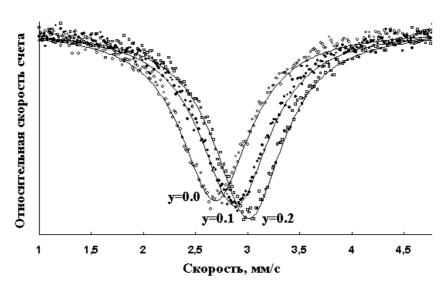
Соединение переменного состава $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$, имеющего структуру типа NaCl, является сверхпроводником с необычайно высоким значением критической температуры, не характерным для халькогенидов элементов IV группы [1]. Однако соединение $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$, также кристаллизующееся в структуре типа NaCl, сверхпроводящими свойствами не обладает. Учитывая, что серебро в халькогенидах олова является одноэлектронным акцептором, можно предположить, что в тройных соединениях типа $Ag_{1-y}Sn_{1+y}X_2$ стабилизируется необычное состояние трехвалентного олова и различие в поведении этих со-

единений объясняется различием в поведении центров олова (например, различием в механизмах электронного обмена между центрами олова).

Соединения $Ag_1Sn_1Se_2$, $Ag_{0.9}Sn_{1.1}Se_2$, $Ag_{0.8}Sn_{1.2}Se_2$, $AgSnTe_2$, $Ag_{0.85}Sn_{1.15}Te_2$ и $Ag_{0.73}Sn_{1.27}Te_2$ синтезировали сплавлением серебра, олова и халькогена в вакуумированных кварцевых ампулах с последующей закалкой расплава в ледяную воду. Все синтезированные поликристаллические сплавы имели структуру типа NaCl. Для всех составов $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ температура сверхпроводящего фазового перехода составляла ~ 6 K.

Соединения Ад_{1-v}Sn_{1+v}Se₂

Мессбауэровские спектры 119 Sn соединений $Ag_1Sn_1Se_2$, $Ag_{0.9}Sn_{1.1}Se_2$ и $Ag_{0.8}Sn_{1.2}Se_2$ представляют собой одиночные линии, характерные для атомов олова в кубической решетке (рис. 1). Мессбауэровские спектры $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ отвечают единственному состоянию олова, причем изомерный сдвиг этого спектра является промежуточным между изомерными сдвигами состояний Sn^{2+} и Sn^{4+} в решетке PbSe. Иными словами, в тройных соединениях $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ олово формально трехвалентно, причем изменение y в пределах от 0.0 до 0.2 сопровождается изменением изомерного сдвига мессбауэровского спектра (рис. 1).



 $Puc.\ 1.\$ Мессбауэровские спектры $^{119}{
m Sn}$ соединений ${
m Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2}$ при $80\ {
m K}$

Для описания полученных результатов для соединений $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ мы использовали две модели.

1. Согласно ионной модели структурная формула соединения $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ может быть записана в виде $\left[Ag_{1-y}^+Sn_{\frac{1+3y}{2}}^{2+}Sn_{\frac{1-y}{2}}^{4+}Se^{2-}\right]$, причем в результате быстрого двухэлектронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} возникает «усредненное» состояние Sn^{3+} . Изомерный сдвиг мессбауэровского спектра для такого состояния определяется соотношением

$$\delta = \frac{\delta_{Sn^{2+}} + \delta_{Sn^{4+}}}{2} + \frac{y \left[\delta_{Sn^{2+}} - \delta_{Sn^{4+}}\right]}{1 + y},\tag{1}$$

где $\delta_{Sn^{2+}}$, $\delta_{Sn^{4+}}$ — изомерные сдвиги состояний Sn^{2+} и Sn^{4+} в структуре соединения $Ag_{1-v}Sn_{1+v}Se_2$.

2. Согласно зонной модели электронная структура соединения $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ может быть представлена в виде $\left[Ag_{1-y}^+Sn_{1+y}^{4+}Se^{2-}+(1+3y)e\right]$, то есть ионы серебра и олова образуют остов, а электроны е заполняют зону проводимости. «Усредненное» состояние Sn^{3+} образуется в результате электронного обмена между ионами Sn^{4+} и зонными состояниями. Изомерный сдвиг мессбауэровского спектра такого состояния определяется соотношением

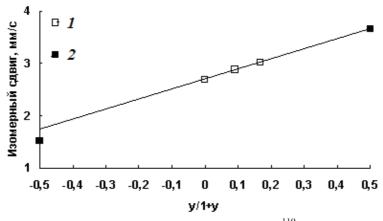
$$\delta = \delta(\operatorname{Sn}^{4+}) + 2\delta_{o} \frac{y}{1+y}, \tag{2}$$

здесь $\delta(\mathrm{Sn}^{4+})$ — вклад в изомерный сдвиг электронов остова иона Sn^{4+} , а при учете вклада электронов проводимости предполагается, что (1+3y) электронов проводимости распределены по (1+y) узлам олова, δ_{0} — вклад в изомерный сдвиг от одного электрона проводимости.

Соотношения (1) и (2) имеют вид

$$\delta = A + B \frac{y}{1+y}. \tag{3}$$

В рамках ионной модели для оценки величин A и B значения $\delta_{\text{Sn}^{2+}}$, $\delta_{\text{Sn}^{4+}}$ были взяты 3.65 мм/с и 1.52 мм/с. В обоих соединениях (PbSe и Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se₂) олово находится в окта-эдрическом окружении ионов селена, и, следовательно, состояния олова Sn²⁺ и Sn⁴⁺ в решетке PbSe должны хорошо моделировать аналогичные состояния в решетке Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se₂. Из рисунка 2 следует, что параметры A и B имеют значения: A = 2.69 \pm 0.04 мм/с и B = 1.92 \pm 0.14 мм/с, и эти значения находятся в согласии с величинами $\frac{\delta_{\text{Sn}^{2+}} + \delta_{\text{Sn}^{4+}}}{2} = 2.59 \pm 0.03$ мм/с и $\left[\delta_{\text{Sn}^{2+}} - \delta_{\text{Sn}^{4+}}\right] = 2.13 \pm 0.03$ мм/с, которые следуют из ионной модели.



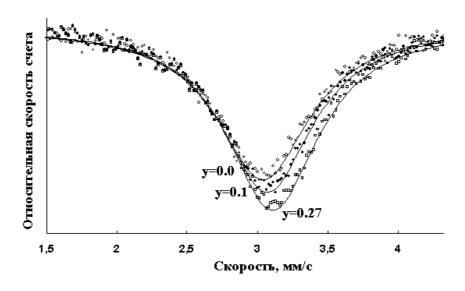
 $Puc.\ 2.\$ Зависимость изомерного сдвига мессбауэровских спектров 119 Sn соединений $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ от параметра $y/(1+y).\ I$ — данные для $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2,\ 2$ — данные для PbSe

Для зонной модели невозможно оценить вклад в изомерный сдвиг электронов остова иона Sn^{4+} , тогда как оценка δ_o дает значение ~ 0.17 мм/с и это приводит к значению $B\approx 0.34$ мм/с, что значительно меньше B=1.94 мм/с, полученного из экспериментальной зависимости на рисунке 2.

Таким образом, только ионная модель дает количественное согласие с экспериментальными данными для соединения $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$. Отметим, что отсутствие одноэлектронного обмена между центрами олова в структуре $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ подтверждается низким значением парамагнитной восприимчивости этого соединения ($\chi \sim 3.10^{-5}$ см³/моль).

Соединения $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$

Мессбауэровские спектры 119 Sn соединений AgSnTe₂, Ag_{0.85}Sn_{1.15}Te₂ и Ag_{0.73}Sn_{1.27}Te₂ представляют собой одиночные линии, характерные для атомов олова в кубической решетке (рис. 3), они отвечают единственному состоянию олова. Изомерные сдвиги этих спектров близки к изомерным сдвигам соединений Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se₂ — то есть в тройных соединениях Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te₂ олово формально трехвалентно.



Puc. 3. Мессбауэровские спектры 119 Sn соединений $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$ при 80~K

Для описания полученных результатов мы использовали две вышеописанные зонную и ионную модели. На рисунке 4 показана зависимость изомерного сдвига мессбауэровского спектра 119 Sn от состава твердых растворов $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$. Наклон этой прямой существенно меньше, чем для $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$, и соответствует B=0.33 мм/с. Такое значение В явно противоречит ионной модели, но, с другой стороны, это значение В хорошо совпадает с оценкой, сделанной выше для зонной модели.

Соединение переменного состава $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ является сверхпроводником с необычайно высоким значением критической температуры, не характерным для халькогенидов элементов IV группы, тогда как соединение $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ сверхпроводящими свойствами не обладает. По-видимому, такое различие в поведении двух изоструктурных соединений объясняется различным механизмом электронного обмена, приводящего к необычному трехвалентному состоянию олова.

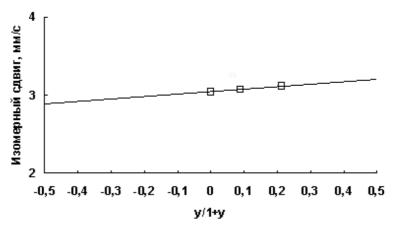


Рис. 4. Зависимость изомерного сдвига мессбауэровских спектров 119 Sn соединений $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$ от параметра y/(1+y)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Bordovsky G., Marchenko A., Seregin P. Mossbauer of Negative Centers in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Application // Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 p.

Т. М. Борисова, Р. А. Кастро

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА СИНТЕЗА ОКСИДНОГО СЛОЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР Si/Al₂O₃/Al*

Проведено исследование диэлектрических свойств МДП-структур Si/Al₂O₃/Al на основе слоев оксида алюминия, полученных методом молекулярного наслаивания. Измерены температурно-частотные зависимости действительной (ε) и мнимой (ε) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ (f) и проводимости (σ_{ac}) в области частот $f=1\cdot 10^{-1}-1\cdot 10^{6}$ Гц. Установлено, что в изученных структурах имеет место релаксационная дисперсия ε) и ε). Показано, что диэлектрические потери в оксидном слое обусловлены релаксационной поляризацией и сквозной проводимостью. Обнаружено существование прыжкового механизма проводимости ε частотной зависимостью типа $\sigma_{ac} \sim f^{0.85}$. Оценены параметры энергетического спектра локализованных состояний: радиус локализации ε (ε) эв. среднее время (ε) и расстояние (ε) прыжков ε = 1 мкс и ε = (ε) - 188) Å. Обнаруженные закономерности объясняются особенностями двух структур.

Ключевые слова: МДП-структура, оксидный слой, диэлектрические параметры.

 $^{^*}$ Настоящая работа поддержана проектом № 50/12-ГЗП «Синтез и исследование электрофизических свойств новых наноструктурированных материалов, перспективных для использования в микро- и оптоэлектронике».