
Г. А. Бордовский, К. У. Бобохужаев,
А. В. Марченко, А. В. Николаева

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ НЕЙТРАЛЬНЫМИ И ИОНИЗОВАННЫМИ U -МИНУС-ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В СЕЛЕНИДЕ СВИНЦА

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) обнаружен процесс быстрого двухэлектронного обмена между нейтральными Sn^{2+} и двукратно ионизованными Sn^{4+} примесными U -минус-центрами олова в частично компенсированных твердых растворах $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$. Энергия активации указанного процесса составляет 0.05(1) эВ.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, двухэлектронный обмен, селенид свинца.

G. Bordovsky, K. Bobokhujaev,
A. Marchenko, A. Nikolaeva

TWO-ELECTRON EXCHANGE BETWEEN IMPURITY NEGATIVE- U TIN CENTERS IN LEAD SELENIDE

A fast two-electron exchange between neutral Sn^{2+} and doubly ionized Sn^{4+} impurity negative U tin centers in partially compensated $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ solid solutions has been found by emission Mössbauer spectroscopy on $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) isotope. The activation energy for this process is 0.05 eV.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, two-electron exchange, lead selenide.

Наиболее эффективным методом идентификации U -минус-центров в полупроводниках и сверхпроводниках является мессбауэровская спектроскопия [2]. В частности, методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn было показано, что в халькогенидах свинца примесные атомы олова изоэлектронно замещают атомы свинца и образуют U -минус-центры [3–6]. Определена также корреляционная энергия U -минус-центров олова [1; 7; 8]. Однако остается открытым принципиально важный для теории сверхпроводимости вопрос о возможности существования двухэлектронного обмена между нейтральными и ионизованными U -минус-центрами в полупроводниках и сверхпроводниках — реализация такого обмена является одним из условий справедливости модели высокотемпературной сверхпроводимости с участием U -минус-центров.

Впервые попытка наблюдения двухэлектронного обмена была сделана в работе [5] для случая примесных атомов олова в халькогенидах свинца. Однако использовался абсорбционный вариант мессбауэровской спектроскопии, что ограничило верхнюю границу температурного интервала измерения спектров (~ 300 К) и это не позволило наблюдать процесс быстрого электронного обмена. В работах [1; 9] для целей идентификации U -минус-центров в полупроводниках была предложена эмиссионная мессбауэровская спектроскопия, что позволяет использовать для измерения мессбауэровских спектров резонансный детектор и, как результат, существенно увеличить верхнюю границу температурного интервала измерения спектров.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными донорными *U*-минус-центрами олова в селениде свинца PbSe методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) с использованием резонансного детектора.

Твердые растворы $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом сначала слитков, а затем спрессованных порошков при 650°C в течение 120 часов. Все образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. Образцы $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ были электронными (они содержали сверхстехиометрический свинец, для них концентрация электронов составляла $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и в интервале 80–300 К она не зависела от температуры), а образцы $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ были дырочными (для них концентрация дырок составляла $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и в интервале 80–300 К она не зависела от температур). Такое поведение твердых растворов объясняется тем, что в селениде свинца сверхстехиометрический свинец образует одноэлектронные донорные состояния на фоне зоны проводимости, примесные атомы натрия и таллия образуют одноэлектронные акцепторные состояния на фоне валентной зоны, тогда как энергетические уровни примесных атомов олова лежат на фоне валентной зоны PbSe [7].

Мессбауэровские источники готовили с использованием препарата ^{118}Sn , облученного потоком нейтронов $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в течение шести месяцев. Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре CM 4201 TerLab с резонансным детектором (использовался пластмассовый сцинтиллятор с равномерно распределенными по объему частицами конвертора SnO_2 , приготовленного из обогащенного до 96% изотопа ^{119}Sn). Изомерные сдвиги даны относительно поглотителя SnO_2 . За аппаратную ширину спектральной линии принималась ширина экспериментального спектра с источником $\text{Ca}^{119\text{mm}}\text{SnO}_3$ (0.80(1) мм/с).

В качестве первого этапа было предпринято исследование температурных зависимостей центрального сдвига мессбауэровских спектров образцов, содержащих либо только нейтральное, либо только ионизованное состояние примесных атомов олова.

Очевидно, что только нейтральное состояние центров олова можно реализовать в электронном материале. В качестве такого материала был выбран состав $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) твердого раствора $\text{Pb}_{0.99}^{119\text{mm}}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ в интервале температур 80–600 К представляли собой одиночные линии (рис. 1), центральный сдвиг которых слабо зависит от температуры и близок к центральному сдвигу мессбауэровского спектра ^{119}Sn селенида двухвалентного шестикоординированного олова. Таким образом, мессбауэровские спектры $\text{Pb}_{0.99}^{119\text{mm}}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ относятся к центрам двухвалентного шестикоординированного олова Sn_6^{2+} в катионной подрешетке PbSe, которые отвечают нейтральному состоянию донорного *U*-минус-центра олова.

Учитывая, что энергетические уровни примесных атомов олова лежат на фоне валентной зоны PbSe, только полностью ионизованное состояние центров олова следовало наблюдать в сильно перекомпенсированном дырочном материале. В качестве такого материала был выбран состав $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) твердого раствора $\text{Pb}_{0.975}^{119\text{mm}}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ в интервале температур 80–295 К представляли собой одиночные линии (рис. 1), центральный сдвиг которых слабо

зависит от температуры и близок к центральному сдвигу мессбауэровского спектра ^{119}Sn селенида четырехвалентного шестикоординированного олова. Таким образом, спектры $\text{Pb}_{0.975}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ относятся к центрам четырехвалентного шестикоординированного олова Sn_6^{4+} в катионной подрешетке PbSe , которые отвечают двукратно ионизованному состоянию донорного U -минус-центра олова.

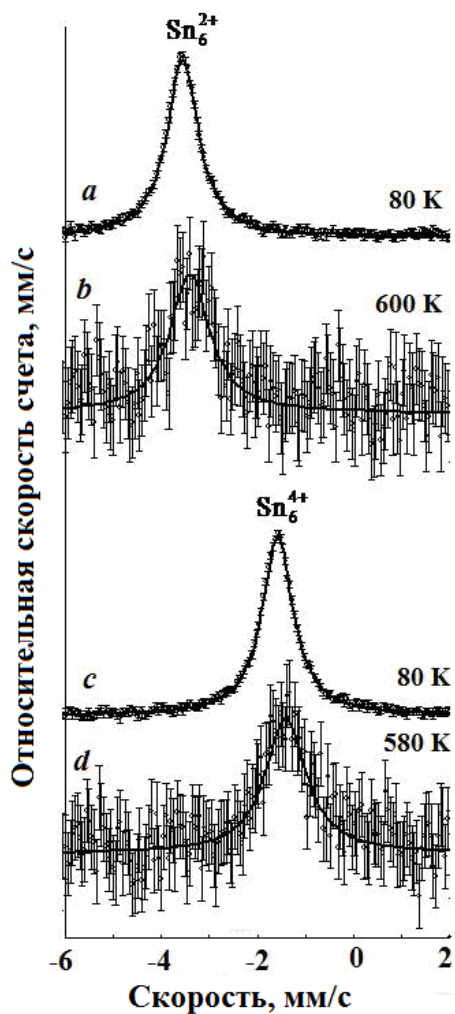


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) твердых растворов раствора $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ (a, b) и $\text{Pb}_{0.975}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ (c, d) при различных температурах. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}

Ширина мессбауэровских спектров центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} близка к аппаратурной при 80 (~ 0.90 мм/с) и увеличивается с повышением температуры (достигая значения ~ 1 мм/с при 600 К), что объясняется диффузионным уширением.

В общем случае центральный сдвиг S мессбауэровских спектров определяется изомерным δ и квадратичным доплеровским D сдвигами

$$S = \delta + D, \quad (1)$$

причем температурная зависимость центрального сдвига определяется температурной зависимостью D , которая в дебаевском приближении имеет вид

$$D = -\frac{3}{2} E_o \frac{k T}{M c^2} F\left(\frac{\theta}{T}\right), \quad (2)$$

где E_o — энергия изомерного перехода для изотопа ^{119m}Sn ; k — постоянная Больцмана; M — масса атома-излучателя; c — скорость света в вакууме; θ — температура Дебая исследуемого материала; $F\left(\frac{T}{\theta}\right)$ — функция Дебая; ΔT — разность температур, при которых измеряются мессбауэровские спектры образца.

На рисунке 2 представлены теоретическая температурная зависимость доплеровского сдвига мессбауэровского спектра для изотопа ^{119}Sn (использована дебаевская температура 150 К) и экспериментальные температурные зависимости центральных сдвигов мессбауэровских спектров для центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . Видно, что имеется удовлетворительное согласие теоретической и экспериментальных температурных зависимостей для мессбауэровских спектров обоих состояний примесных центров олова в селениде свинца.

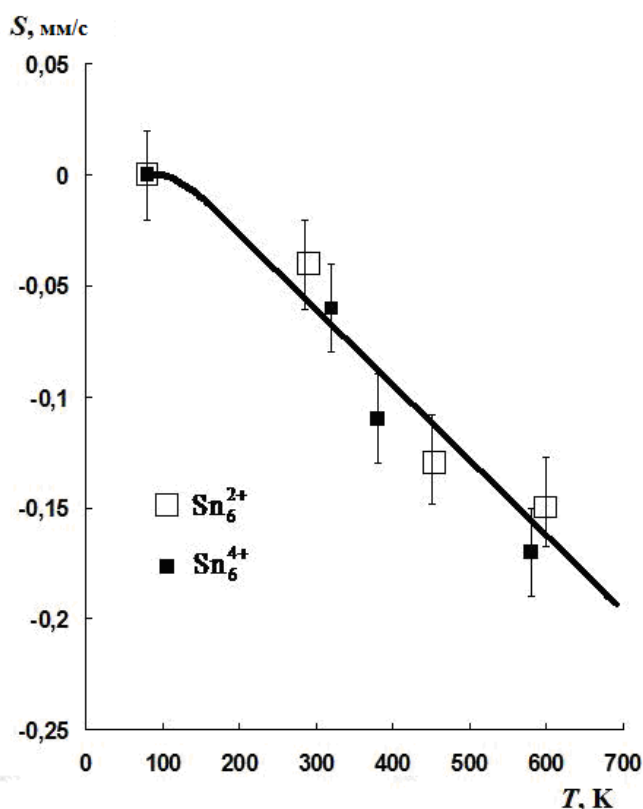


Рис. 2. Теоретическая температурная зависимость доплеровского сдвига мессбауэровского спектра изотопа ^{119}Sn для $\theta = 150$ К (показана сплошной линией) и экспериментальные температурные зависимости центральных сдвигов мессбауэровских спектров для центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}

В качестве второго этапа было предпринято исследование температурных зависимостей центрального сдвига мессбауэровских спектров образца, содержащего одновременно нейтральное и ионизованное состояния примесных атомов олова. Учитывая, что энергетические уровни, создаваемые атомами олова, лежат на фоне валентной зоны, в качестве такого материала был выбран состав $\text{Pb}_{0.965}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и предполагалось, что концентрации нейтральных и ионизованных центров олова в нем будут приблизительно одинаковыми. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) твердых растворов $\text{Pb}_{0.965}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ при 80 К (рис. 3) представляют собой суперпозицию двух линий примерно одинаковой интенсивности, центральные сдвиги которых отвечают центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

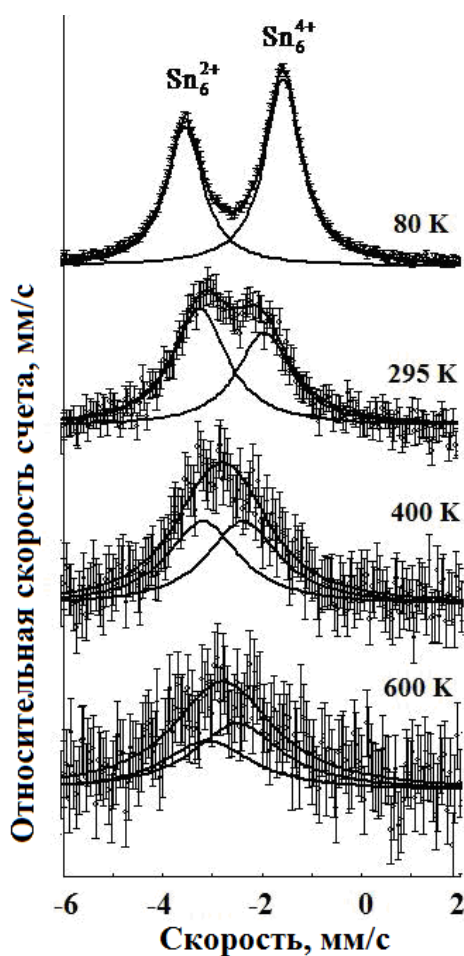


Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) твердого раствора $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ при различных температурах. Показано положение синглетных линий, отвечающих центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Повышение температуры от 80 К до 295 К сопровождается уменьшением относительной интенсивности линии Sn_6^{4+} (см. табл.), что противоречит традиционной менее резкой температурной зависимости доли безотдачных процессов для соединений четырехвалентного олова по сравнению с соединениями двухвалентного олова.

**Результаты обработки эмиссионных мессбауэровских спектров ^{119m}Sn (^{119m}Sn)
твердых растворов $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$**

T, K	$J_{\text{Sn}_6^{2+}}$	$G, \text{мм/с}$	$S_{\text{Sn}_6^{2+}}, \text{мм/с}$	$S_{\text{Sn}_6^{4+}}, \text{мм/с}$	$\tau, \text{с}$
80	0.42(1)	0.90(1)	3.55(1)	1.56(1)	$> 8 \cdot 10^{-6}$
295	0.56(2)	1.20(1)	3.22(1)	1.91(1)	$8.0(2) \cdot 10^{-8}$
400	0.52(3)	1.82(4)	3.20(2)	2.40(2)	$4.1(2) \cdot 10^{-8}$
600	0.45(4)	2.2(1)	3.1(1)	2.5(1)	$1.1(2) \cdot 10^{-8}$

Обозначения: $J_{\text{Sn}_6^{2+}}$ — амплитуда нормированного спектра, относящегося к центрам Sn_6^{2+} ; G — ширины спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} ; $S_{\text{Sn}_6^{2+}}$ и $S_{\text{Sn}_6^{4+}}$ — центральные сдвиги спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно; τ — время жизни центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

По-видимому, с ростом температуры система энергетических уровней, образованных примесными атомами олова в PbSe , удаляется вглубь валентной зоны (вследствие чего уменьшается доля ионизованных центров олова). С повышением температуры линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} уширяются и сближаются (см. табл.). Поскольку в спектрах частично компенсированных образцов отсутствует линия однократно ионизованного центра Sn_6^{3+} , то можно утверждать, что олово в решетке PbSe образует двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией (для таких центров промежуточное зарядовое состояние является неустойчивым, распадающимся по реакции $2\text{Sn}_6^{3+} \rightarrow \text{Sn}_6^{2+} + \text{Sn}_6^{4+}$).

Спектры на рисунке 3 иллюстрируют типичную картину электронного обмена между двумя состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . Отсутствие в спектрах промежуточного зарядового состояния центров олова Sn_6^{3+} свидетельствует, что обмен осуществляется путем переноса одновременно двух электронов.

Для определения частоты электронного обмена обработка экспериментальных спектров (то есть зависимость скорости счета детектора N от скорости движения источника V) проводилась методом наименьших квадратов в предположении, что форма спектральной линии определяется соотношением [10]

$$N(V) = -\frac{AC + BD}{C^2 + D^2}, \quad (3)$$

где

$$A = J_{\text{Sn}_6^{2+}} \left(G_{\text{Sn}_6^{4+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1} + \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1} \right), \quad B = J_{\text{Sn}_6^{2+}} \left(\delta_{\text{Sn}_6^{4+}} - V \right) + J_{\text{Sn}_6^{4+}} \left(\delta_{\text{Sn}_6^{2+}} - V \right),$$

$$C = \left(G_{\text{Sn}_6^{2+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1} \right) \left(G_{\text{Sn}_6^{4+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1} \right) - \left(\delta_{\text{Sn}_6^{2+}} - V \right) \left(\delta_{\text{Sn}_6^{4+}} - V \right) - \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1} \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1},$$

$$D = \left(\delta_{\text{Sn}_6^{2+}} - V \right) \left(G_{\text{Sn}_6^{4+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1} \right) + \left(\delta_{\text{Sn}_6^{4+}} - V \right) \left(G_{\text{Sn}_6^{2+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1} \right),$$

$J_{\text{Sn}_6^{2+}}, J_{\text{Sn}_6^{4+}}$ — амплитуды линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно;

$G_{\text{Sn}_6^{2+}}, G_{\text{Sn}_6^{4+}}$ — ширины линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно;

$\tau_{\text{Sn}_6^{2+}}, \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}$ — времена жизни центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно,

причем из-за недостатка экспериментальных параметров принималось, что $G_{\text{Sn}_6^{2+}} = G_{\text{Sn}_6^{4+}} = G$ и $\tau_{\text{Sn}_6^{2+}} = \tau_{\text{Sn}_6^{4+}} = \tau$.

Результаты обработки спектров сведены в таблице, а на рисунке 4 показана температурная зависимость частоты электронного обмена $\nu = \tau^{-1}$ между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . Энергия активации обмена составляет 0.05(1) эВ. Это соответствует корреляционной энергии донорных *U-минус-центров* олова в селениде свинца [4] и указывает на то, что электронный обмен между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} реализуется с использованием состояний валентной зоны. В пользу такого механизма свидетельствует и тот факт, что обмен наблюдается в области малых концентраций олова, когда невозможен процесс непосредственного обмена электронами между центрами олова.

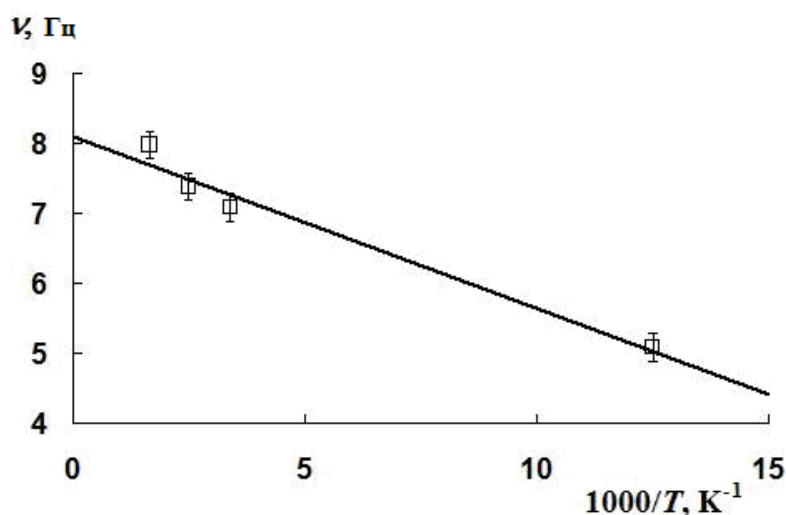


Рис. 4. Температурная зависимость частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}

Итак, методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) обнаружен процесс двухэлектронного обмена между нейтральными Sn_6^{2+} и двукратно ионизованными Sn_6^{4+} донорными *U-минус-центрами* олова в частично компенсированных твердых растворах $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и показано, что энергия активации обмена составляет 0.05(1) эВ. Это соответствует корреляционной энергии донорных *U-минус-центров* олова в селениде свинца и указывает на то, что электронный обмен реализуется с использованием состояний валентной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марченко А., Серегин П.* Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия. Примеси и радиационные дефекты в полупроводниках. Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken, 2014. 192 pp.
2. *Bordovsky G., Marchenko A., and Seregin P.* Mössbauer of Negative U Centers in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Application. Academic Publishing GmbH & Co, 2012. 499 pp.
3. *Bordovsky G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Nemov S. A.* Mössbauer studies of two-electron centers with negative correlation energy in crystalline and amorphous semiconductors. *Semiconductors*. 2012. V. 46. № 1. Pp. 1–21.
4. *Bordovsky G. A., Marchenko A. V., Zaiceva A. V., Kozhokar M. Y., Seregin P. P., Nemov S. A.* States of antimony and tin atoms in lead chalcogenides. *Semiconductors*. 2011. V. 45. № 4. Pp. 427–430.
5. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Zaitseva A. V., Nemov S. A.* Mössbauer U-centers as tools for studying the Bose condensation in semiconductors. *Semiconductors*. 2008. V. 42. № 10. Pp. 1153–1160.
6. *Nasredinov F. S., Nemov S. A., Masterov V. F., Seregin P. P.* Mössbauer studies of negative-u tin centers in lead chalcogenides. *Physics of the Solid State*. 1999. T. 41. № 11. C. 1741–1758.
7. *Nemov S. A., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Seregin N. P., Khuzhakulov É. S.* Energy parameters of two-electron tin centers in PbSe. *Semiconductors*. 2005. V. 39. № 6. Pp. 638–641.
8. *Nemov S. A., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Seregin N. P., Khuzhakulov E. S.* Statistics of electrons in PbS with u centers. *Semiconductors*. 2005. V. 39. № 3. Pp. 289–292.
9. *Terukov E. I., Marchenko A. V., Zaitseva A. V., Seregin P. P.* Two-electron germanium centers with a negative correlation energy in lead chalcogenides. *Semiconductors*. 2007. V. 41. № 12. Pp. 1413–1418.
10. *Terukov E. I., Seregin P. P., Marchenko A. V.* Temperature dependence of the frequency of two-electron exchange between impurity negative-u tin centers in lead sulfide. *Technical Physics Letters*. 2014. V. 40. № 3. Pp. 196–198.

REFERENCES

1. *Marchenko A., Seregin P.* Emissionnaja messbaujerovskaja spektroskopija. Primesi i radiatsionnye defekty v poluprovodnikah. Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken. 2014. 192 pp.
2. *Bordovsky G., Marchenko A., and Seregin P.* Mössbauer of Negative U Centers in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Application. Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 pp.
3. *Bordovsky G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Nemov S. A.* Mössbauer studies of two-electron centers with negative correlation energy in crystalline and amorphous semiconductors. *Semiconductors*. 2012. V. 46. № 1. Pp. 1–21.
4. *Bordovsky G. A., Marchenko A. V., Zaiceva A. V., Kozhokar M. Y., Seregin P. P., Nemov S. A.* States of antimony and tin atoms in lead chalcogenides. *Semiconductors*. 2011. V. 45. № 4. Pp. 427–430.
5. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Zaitseva A. V., Nemov S. A.* Mössbauer U-centers as tools for studying the Bose condensation in semiconductors. *Semiconductors*. 2008. V. 42. № 10. Pp. 1153–1160.
6. *Nasredinov F. S., Nemov S. A., Masterov V. F., Seregin P. P.* Mössbauer studies of negative-u tin centers in lead chalcogenides. *Physics of the Solid State*. 1999. T. 41. № 11. C. 1741–1758.
7. *Nemov S. A., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Seregin N. P., Khuzhakulov É. S.* Energy parameters of two-electron tin centers in PbSe. *Semiconductors*. 2005. V. 39. № 6. Pp. 638–641.
8. *Nemov S. A., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Seregin N. P., Khuzhakulov E. S.* Statistics of electrons in PbS with u centers. *Semiconductors*. 2005. V. 39. № 3. Pp. 289–292.
9. *Terukov E. I., Marchenko A. V., Zaitseva A. V., Seregin P. P.* Two-electron germanium centers with a negative correlation energy in lead chalcogenides. *Semiconductors*. 2007. V. 41. № 12. Pp. 1413–1418.
10. *Terukov E. I., Seregin P. P., Marchenko A. V.* Temperature dependence of the frequency of two-electron exchange between impurity negative-u tin centers in lead sulfide. *Technical Physics Letters*. 2014. V. 40. № 3. Pp. 196–198.