

---

*А. Б. Жаркой, А. В. Марченко,  
А. В. Николаева, Н. П. Серегин*

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ОБМЕН  
МЕЖДУ ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ  
СВИНЦА, ГЕРМАНИЯ И МЫШЬЯКА**

*Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) и  $^{119}\text{Sb}$ ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) обнаружен процесс быстрого двухэлектронного обмена между нейтральными  $\text{Sn}^{2+}$  и двукратно ионизованными  $\text{Sn}^{4+}$  примесными U-минус центрами шестикоординированного олова в кристаллических халькогенидах свинца  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$ , причем время жизни состояний  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  меняется от  $\sim 6 \cdot 10^{-4}$  с до  $\sim 10^{-9}$  с при изменении температуры от 295 до 900 К. Для стеклообразных халькогенидов германия ( $\text{Ge}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$ ) и мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ), содержащих центры  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ , такой процесс не обнаружен, что объясняется различием координационных состояний центров  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в стеклах.*

**Ключевые слова:** электронный обмен, халькогениды свинца, халькогенидные стекла, примесные атомы олова, мессбауэровская спектроскопия.

*A. Zharkoy, A. Marchenko, A. Nikolaeva, N. Seregin*

**ELECTRON EXCHANGE BETWEEN TIN IMPURITY CENTERS  
IN CRYSTAL AND GLASSY CHALCOGENIDES  
OF LEAD, GERMANIUM AND ARSENIC**

*The process of fast double-electron exchange between neutral  $\text{Sn}^{2+}$  and twice-ionized  $\text{Sn}^{4+}$  impurity U-minus centers of six-coordinated tin in the crystal chalcogenides  $\text{PbS}$  and  $\text{PbSe}$  has been determined by means of emission Mössbauer spectroscopy with the  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) and  $^{119\text{mm}}\text{Sb}$ ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) isotopes, and lifetime of  $\text{Sn}^{2+}$  and  $\text{Sn}^{4+}$  states changes from  $\sim 6 \cdot 10^{-4}$  sec to  $\sim 10^{-9}$  sec with temperature rise from 295 to 900 K. In the case of glassy chalcogenides of germanium ( $\text{Ge}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$ ) and arsenic ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ), containing  $\text{Sn}^{2+}$  and  $\text{Sn}^{4+}$  centers, such process has not been determined, that can be explained by the difference in the coordinating states of  $\text{Sn}^{2+}$  and  $\text{Sn}^{4+}$  centers in the glasses.*

**Keywords:** electron exchange, chalcogenides of lead, glassy chalcogenides, tin impurity atoms, Mössbauer spectroscopy.

Впервые попытка наблюдения электронного обмена между нейтральными и ионизованными состояниями двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией (U-минус центров) была сделана в работах [9; 10] для случая примесных атомов олова в халькогенидах свинца. Однако использовался абсорбционный вариант мессбауэровской спектроскопии, что ограничило верхнюю границу температурного интервала и это не позволило наблюдать процесс быстрого электронного обмена. В работах [1–14] для целей идентификации U-минус центров в полупроводниках была предложена эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  с материнскими ядрами  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$  и  $^{119}\text{Sb}$ , 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 кристаллических халькогенидах свинца (PbS, PbSe) и стеклообразных халькогенидах германия (Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ge<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) и мышьяка (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах <sup>119mm</sup>Sn(<sup>119m</sup>Sn) и <sup>119</sup>Sb(<sup>119m</sup>Sn) с использованием резонансного детектора.

Твердые растворы Pb<sub>0,99</sub>Sn<sub>0,01</sub>S, Pb<sub>0,97</sub>Sn<sub>0,01</sub>Na<sub>0,01</sub>Tl<sub>0,01</sub>S Pb<sub>0,96</sub>Sn<sub>0,02</sub>Na<sub>0,01</sub>Tl<sub>0,01</sub>S, Pb<sub>0,99</sub>Sn<sub>0,005</sub>Na<sub>0,005</sub>S, Pb<sub>0,99</sub>Sn<sub>0,01</sub>Se, Pb<sub>0,975</sub>Sn<sub>0,005</sub>Na<sub>0,01</sub>Tl<sub>0,01</sub>Se, Pb<sub>0,965</sub>Sn<sub>0,015</sub>Na<sub>0,01</sub>Tl<sub>0,01</sub>Se и Pb<sub>0,988</sub>Sn<sub>0,005</sub>Na<sub>0,007</sub>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 Pb<sub>0,99</sub>Sn<sub>0,01</sub>S и Pb<sub>0,99</sub>Sn<sub>0,01</sub>Se содержали сверхстехиометрический свинец, были вырожденными электронными, образцы Pb<sub>0,97</sub>Sn<sub>0,01</sub>Na<sub>0,01</sub>Tl<sub>0,01</sub>S, Pb<sub>0,975</sub>Sn<sub>0,005</sub>Na<sub>0,01</sub>Tl<sub>0,01</sub>Se, Pb<sub>0,965</sub>Sn<sub>0,015</sub>Na<sub>0,01</sub>Tl<sub>0,01</sub>Se и Pb<sub>0,988</sub>Sn<sub>0,005</sub>Na<sub>0,007</sub>Se были вырожденными дырочными и, наконец, образцы Pb<sub>0,96</sub>Sn<sub>0,02</sub>Na<sub>0,01</sub>Tl<sub>0,01</sub>S и Pb<sub>0,99</sub>Sn<sub>0,005</sub>Na<sub>0,005</sub>S были невырожденными дырочными. Стеклообразные халькогениды германия и мышьяка, легированные <sup>119mm</sup>Sn (~ 0,5 ат. %), синтезировались в вакуумированных кварцевых ампулах при 700°C (халькогениды мышьяка) или 900°C (халькогениды германия). Мессбауэровские источники готовили с использованием препарата металлического <sup>118</sup>Sn, облученного потоком нейтронов ~ 10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> в течение шести месяцев.

Мессбауэровские источники халькогенидов свинца, германия и мышьяка, содержащие <sup>119</sup>Sb, готовились путем сплавления образцов с безносительным препаратом <sup>119</sup>Sb, так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы не превышала 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. Исходные образцы халькогенидов свинца были электронного (с избытком свинца, концентрация электронов *n* ~ 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>) и дырочного (с избытком халькогена, концентрация дырок *p* ~ 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>) типа. Для уменьшения концентрации носителей образцы подвергались термическому отжигу.

Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре СМ 4201 TerLab с резонансным сцинтиляционным детектором, позволяющим повысить эффективность регистрации спектров (использовался пластмассовый сцинтилятор с равномерно распределенными по объему частицами конвертора SnO<sub>2</sub>, приготовленного из обогащенного до 96% изотопа <sup>119</sup>Sn). Сдвиги спектров даны относительно поглотителя SnO<sub>2</sub>.

### 1. Халькогениды свинца, германия и мышьяка, содержащие <sup>119mm</sup>Sn

Согласно работам [11–13], нейтральное состояние центров олова можно реализовать в электронном PbS. В качестве такого материала был выбран состав Pb<sub>0,99</sub>Sn<sub>0,01</sub>S. Эмиссионные мессбауэровские спектры <sup>119mm</sup>Sn(<sup>119m</sup>Sn) этого образца в интервале температур 80–900 К представляли собой одиночные линии (рис. 1), центральный сдвиг которых слабо зависит от температуры и близок к центральному сдвигу мессбауэровского спектра сульфида двухвалентного шестикоординированного олова. Эти спектры относятся к центрам двухвалентного шестикоординированного олова Sn<sub>6</sub><sup>2+</sup> в катионной подрешетке PbS, которые отвечают нейтральному состоянию донорного *U*-минус центра олова.

Полностью ионизованное состояние центров олова следовало наблюдать в компенсированном дырочном PbS. В качестве такого материала был выбран

$\text{Pb}_{0,97}\text{Sn}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{S}$ . Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{mm}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$  этого образца в интервале температур 80–900 К представляли собой одиночные линии (рис. 1), центральный сдвиг которых слабо зависит от температуры и близок к центральному сдвигу мессбауэровского спектра  $^{119}\text{Sn}$  сульфида четырехвалентного шестикоординированного олова. Эти спектры относятся к центрам четырехвалентного шестикоординированного олова  $\text{Sn}_6^{4+}$  в катионной подрешетке  $\text{PbS}$ , которые отвечают двукратно ионизованному состоянию донорного  $U$ -минус центра олова.

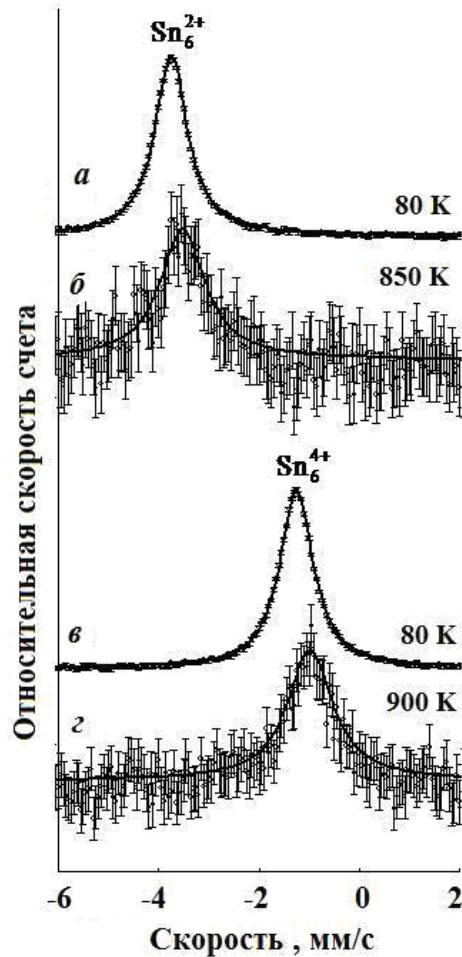


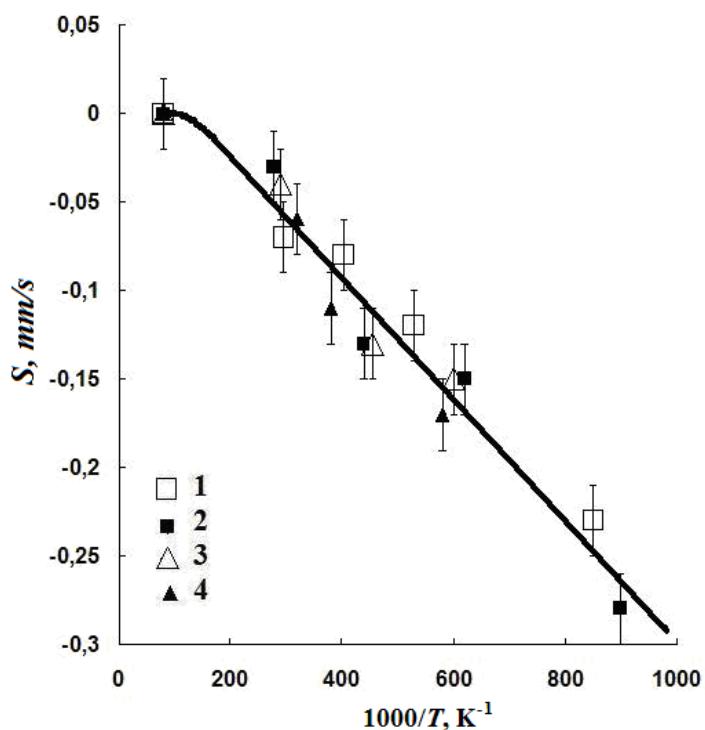
Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{mm}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$  твердых растворов: раствора  $\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{S}$  (а, б) при температурах 80 и 850 К и  $\text{Pb}_{0,97}^{119\text{mm}}\text{Sn}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{S}$  (в, г) при температурах 80 и 900 К. Показано положение синглетных линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$

Ширина мессбауэровских спектров центров  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  в  $\text{PbS}$  близка к аппаратурной при 80 и 295 K (~ 0,80 мм/с) и увеличивается с повышением температуры (достигая значения ~ 1,1 мм/с при 900 K), что объясняется диффузионным уширением.

Аналогичные результаты были получены и для случая эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{119\text{mm}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$  твердых растворов  $\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{Se}$  и  $\text{Pb}_{0,975}\text{Sn}_{0,005}\text{Na}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{Se}$  (учитывая, что энергетические уровни примесных атомов олова лежат на фоне валентной

зоны PbSe [4–11], только полностью ионизованное состояние центров олова следовало наблюдать в сильно перекомпенсированном дырочном материале).

На рисунке 2 представлены теоретическая температурная зависимость допплеровского сдвига мессбауэровского спектра для изотопа  $^{119}\text{Sn}$  (использована дебаевская температура 180 K) и экспериментальные температурные зависимости центральных сдвигов мессбауэровских спектров для описанных выше центров  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  в PbS и PbSe. Видно, что имеется удовлетворительное согласие теоретической и экспериментальных температурных зависимостей для мессбауэровских спектров обоих состояний примесных центров олова в сульфиде и селениде свинца.



*Rus. 2.* Теоретическая температурная зависимость допплеровского сдвига мессбауэровского спектра изотопа  $^{119}\text{Sn}$  для дебаевской температуры  $\theta = 180$  K (показана сплошной линией) и экспериментальные температурные зависимости центральных сдвигов мессбауэровских спектров для центров  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  в твердых растворах на основе PbS и PbSe:

1 —  $\text{Sn}_6^{4+}$  в  $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ ; 2 —  $\text{Sn}_6^{2+}$  в  $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ ;

3 —  $\text{Sn}_6^{4+}$  в  $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ ; 4 —  $\text{Sn}_6^{2+}$  в  $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$

На втором этапе было предпринято исследование температурных зависимостей центрального сдвига мессбауэровских спектров образцов, содержащих одновременно нейтральное и ионизованное состояния примесных атомов олова. В качестве таких материалов были выбраны составы  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ ,  $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$ ,  $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$  и  $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ .

Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}(\text{Sn})$  указанных твердых растворов при 80 K представляют собой суперпозицию двух линий аппаратурной ширины, централь-

ные сдвиги которых отвечают центрам  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  (в качестве примера на рисунке 3 представлены спектры твердых растворов  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}$ ).

Тот факт, что в спектрах частично компенсированных образцов не наблюдается линия, относящаяся к однократно ионизованному центру  $\text{Sn}_6^{3+}$ , подтверждает вывод, что олово в решетках  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  образует двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией (поскольку для таких центров состояние  $\text{Sn}_6^{3+}$  является неустойчивым).

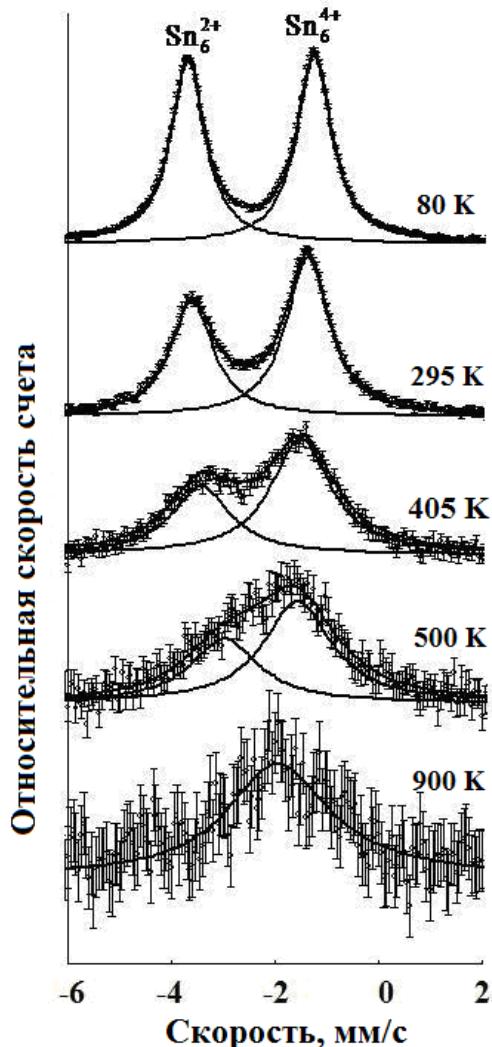


Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{mm}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$  твердых растворов  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}$  при температурах 80, 295, 405, 500 и 900 К. Показано положение линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$

Наблюдение дополнительных линий в абсорбционных мессбауэровских спектрах примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в частично компенсированном сульфиде свинца в работе [8] связано с образованием в образцах оксихалькогенидов олова при диспергировании образцов на воздухе в процессе приготовления поглотителей.

С повышением температуры линии  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  в спектрах на рисунке 3 уширяются и сближаются, иллюстрируя типичную картину электронного обмена между двумя состояниями  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ . Отсутствие в спектрах промежуточного зарядового состояния центров олова  $\text{Sn}_6^{3+}$  свидетельствует, что обмен осуществляется путем переноса одновременно двух электронов.

Для определения частоты электронного обмена обработка экспериментальных спектров проводилась согласно авторам [15]. Результаты обработки спектров сведены на рисунках 4 и 5 в виде температурных зависимостей частоты электронного обмена  $\nu = \tau^{-1}$  между центрами  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ .

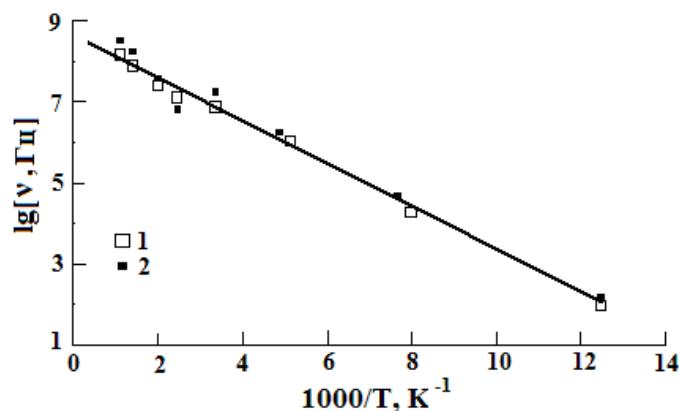


Рис. 4. Температурная зависимость частоты электронного обмена между центрами  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  для:  
1 —  $\text{Pb}_{0,96}\text{Sn}_{0,02}\text{Na}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{S}$ , содержащего  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ ;  
2 —  $\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,005}\text{Na}_{0,005}\text{S}$ , содержащего  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$

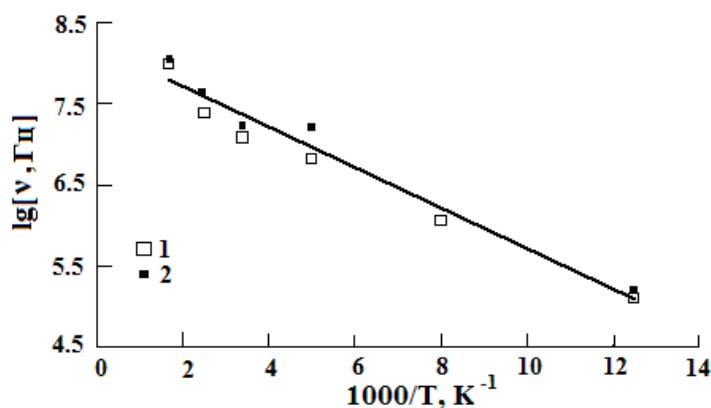


Рис. 5. Температурная зависимость частоты электронного обмена между центрами  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  для:  
1 —  $\text{Pb}_{0,965}\text{Sn}_{0,015}\text{Na}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{Se}$ , содержащего  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ ;  
2 —  $\text{Pb}_{0,988}\text{Sn}_{0,005}\text{Na}_{0,007}\text{Se}$ , содержащего  $^{119\text{mm}}\text{Sn}$

Энергия активации обмена для невырожденных твердых растворов  $Pb_{0,96}Sn_{0,02}Na_{0,01}Tl_{0,01}S$  и  $Pb_{0,99}Sn_{0,005}Na_{0,005}S$  составляет 0,11(2) эВ, и это соответствует расстоянию уровня Ферми от вершины валентной зоны в частично компенсированных дырочных твердых растворах  $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS$  в области низких температур (рис. 6) [11]. Энергия активации обмена для твердых растворов  $Pb_{0,965}Sn_{0,015}Na_{0,01}Tl_{0,01}Se$  и  $Pb_{0,988}Sn_{0,005}Na_{0,007}Se$  составляет 0,05(1) эВ. Это соответствует корреляционной энергии донорных  $U$ -минус центров олова в селениде свинца (рис. 6) [13].

Мессбауэровские спектры стеклообразных халькогенидов мышьяка, легированные  $^{119m}Sn$ , представляли собой одиночную уширенную линию, центральный сдвиг которой типичен для шестикоординированных халькогенидов четырехвалентного олова  $Sn_6^{4+}$ . Не было обнаружено второго состояния олова. Это согласуется с данными авторов [6; 7].

Мессбауэровские спектры стеклообразных халькогенидов германия, легированные  $^{119m}Sn$ , представляли собой наложение одиночной линии, отвечающей четырехвалентному шестикоординированному состоянию олова  $Sn_6^{4+}$ , и плохо разрешенного квадрупольного дублета, отвечающего двухвалентному трехкоординированному состоянию олова  $Sn_3^{2+}$ , причем тонкая структура спектров не меняется в интервале температур 80–400 К (рис. 7), то есть отсутствует процесс электронного обмена между состояниями  $Sn_6^{4+}$  и  $Sn_3^{2+}$ .

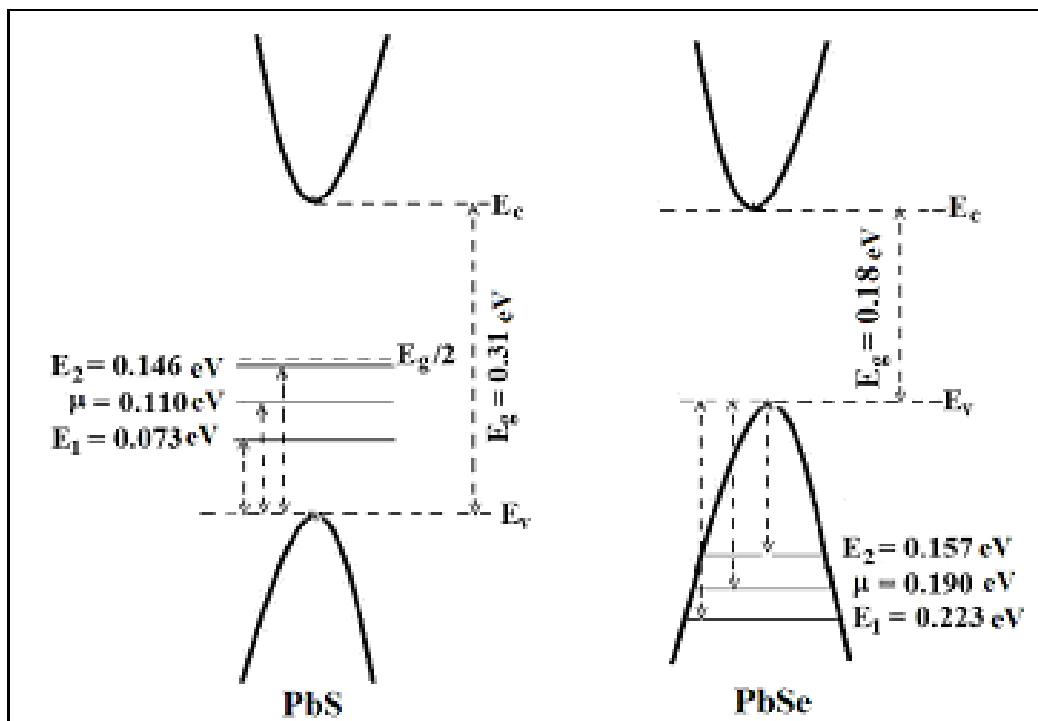


Рис. 6. Энергетические диаграммы донорных  $U$ -минус центров олова в PbS и PbSe при 100 К [11; 13].

Обозначения:  $E_1$  и  $E_2$  — энергии ионизации первого и второго электрона соответственно;

$E_c$  и  $E_v$  — энергии дна зоны проводимости и вершины валентной зоны соответственно;

$\mu$  — уровень Ферми;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны

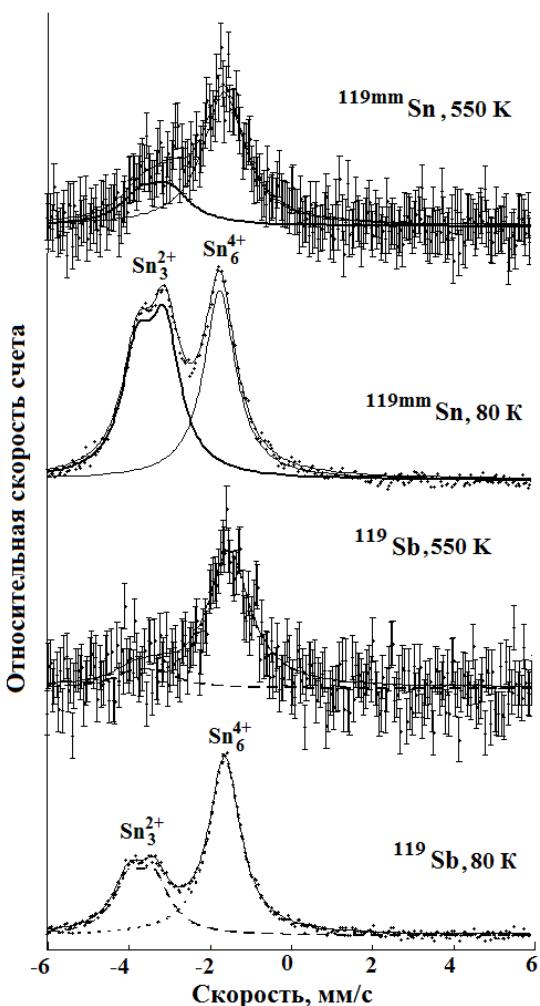


Рис. 7. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119}\text{mmSn}$  в  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  при 80 и 550 К.  
Показано положение линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}_3^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$

## 2. Твердые растворы, содержащие $^{119}\text{Sb}$

Согласно работам [3; 4], примесные атомы сурьмы в решетках  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  должны заселять катионную и анионную подрешетку. Отжигом дырочных образцов  $\text{PbS}:\text{Sb}$  и  $\text{PbSe}:\text{Sb}$  были получены мессбауэровские спектры, отвечающие в интервале температур 80–300 К одновременно центрам нейтрального шестикоординированного олова в анионной подрешетке  $\text{Sn}_6^0$  (одиночная линия с центральным сдвигом, типичным для интерметаллических соединений олова), а также центрам  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  (рис. 8).

Повышение температуры приводит к резкому уменьшению интенсивности линии  $\text{Sn}_6^0$  (что характерно для интерметаллических соединений олова) и к сближению линий  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  с одновременным их уширением ( $G \sim 1,9$  мм/с). Это объясняется процессами электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова, причем

температурные зависимости частоты электронного обмена между центрами  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  совпадают с таковыми, полученными для примесных атомов, образующихся в PbS и PbSe после радиоактивного распада  $^{119m}\text{Sn}$  (см. рис. 4).

Мессбауэровские спектры стеклообразных халькогенидов германия и мышьяка, легированных  $^{119}\text{Sb}$ , представляли собой наложение одиночной линии, отвечающей четырехвалентному шестикоординированному состоянию олова  $\text{Sn}_6^{4+}$  и плохо разрешенного квадрупольного дублета, отвечающего двухвалентному трехкоординированному состоянию олова  $\text{Sn}_3^{2+}$  (это согласуется с данными авторов [6; 7]), причем тонкая структура этих спектров не меняется в интервале температур 80–400 К (см. рис. 5), то есть отсутствует процесс электронного обмена между состояниями  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$ .

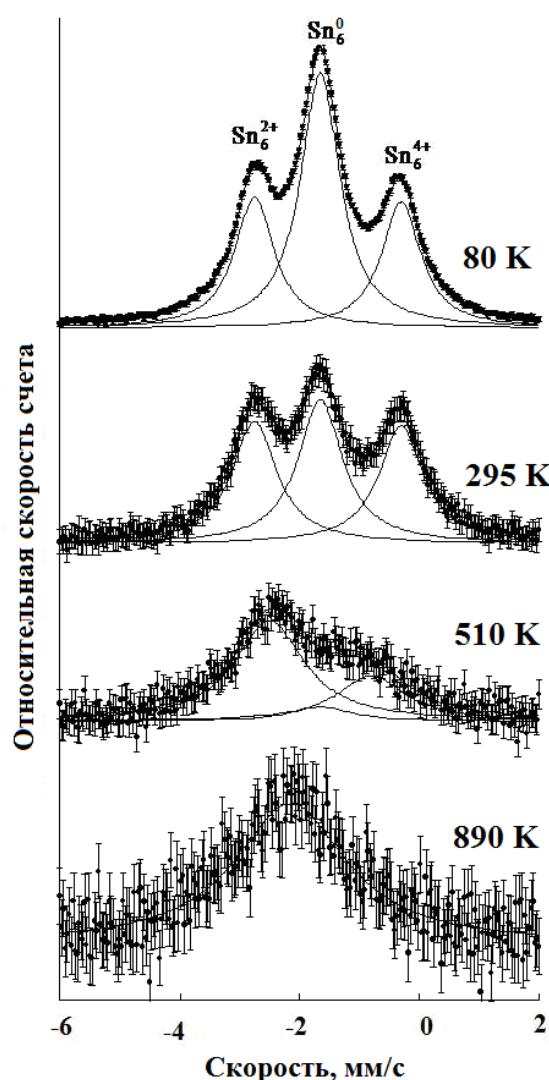


Рис. 8. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$  в PbS при температурах 80, 295, 510 и 590 К.

Показано положение линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}_6^0$ ,  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$

---

### 3. Механизм двухэлектронного электронного обмена

Энергия активации обмена для невырожденных твердых растворов на основе сульфида свинца составляет 0,11(2) эВ (см. рис. 4) и соответствует расстоянию уровня Ферми  $\mu$  от вершины валентной зоны  $E_V$  в частично компенсированных дырочных твердых растворах  $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS$  (см. рис. 6), тогда как энергия активации обмена для вырожденных твердых растворов на основе селенида свинца составляет 0,05(1) эВ (см. рис. 5) и это соответствует корреляционной энергии донорных  $U$ -минус центров олова в селениде свинца (см. рис. 6). Следовательно, электронный обмен реализуется с использованием состояний либо зоны проводимости, либо валентной зоны. Наконец, учитывая малую концентрацию примеси олова для твердых растворов на основе халькогенидов свинца, содержащих  $^{119}Sb$  ( $\ll 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), можно сделать вывод, что электронный обмен и в этом случае реализуется с использованием состояний разрешенных зон, а отсутствие в мессбауэровских спектрах состояния  $Sn_6^{3+}$  указывает на то, что обмен осуществляется одновременным переносом двух электронов.

Для стеклообразных халькогенидов германия и мышьяка, содержащих центры олова  $Sn_3^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$ , такой процесс не обнаружен, что объясняется различием координационных состояний центров  $Sn_3^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$  в стеклах.

## Выводы

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119m}Sn$ ( $^{119m}Sn$ ) и  $^{119}Sb$ ( $^{119m}Sn$ ) обнаружен процесс двухэлектронного обмена между нейтральными  $Sn_6^{2+}$  и двукратно ионизованными  $Sn_6^{4+}$  донорными  $U$ -минус центрами олова в частично компенсированных кристаллических твердых растворах на основе халькогенидов свинца. Электронный обмен реализуется с использованием состояний валентной зоны. Для стеклообразных халькогенидов германия и мышьяка, содержащих центры олова  $Sn_3^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$ , такой процесс не обнаружен, что объясняется различием координационных состояний центров  $Sn_3^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$  в стеклах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bordovsky G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., and Bobokhuzhaev K. U. Impurity tin atoms in glassy  $As_xS_{1-x}$  AND  $As_xSe_{1-x}$*  // Inorganic Materials. 2014. V. 50. P. 1162–1168.
2. *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. P. 1–21.
3. *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. P. 427–430.
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. P. 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. P. 1153–1160.
6. *Bordovskii G. A., Castro R. A., Marchenko A. V., Seregin P. P. Thermal stability of tin charge states in the structure of the  $(As_2Se_3)_{0.4}(SnSe)_{0.3}(GeSe)_{0.3}$  glass* // Glass Physics and Chemistry. 2007. V. 33. P. 467–470.
7. *Bordovskii G. A., Castro R. A., Seregin P. P., Dobrodub A. A. Properties and structure of  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$  and  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(GeSe_2)_x$  glasses* // Glass Physics and Chemistry. 2006. V. 32. P. 320–324.

- 
8. Castro R. A., Nemov S. A., Seregin P. P. Detection of singly ionized state of two-electron tin centers with negative correlation energy in  $Pb_{1-x}Sn_xS$  alloys // Semiconductors. 2006. V. 40. P. 898–900.
  9. Nasredinov F. S., Prokofeva L. V., Zarubo S. V., Kurmantaev A. N., Seregin P. P. Observation of two-electron exchange between tin centers in solid  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  solutions // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters). 1983. V. 38. P. 22–24.
  10. Nasredinov F. S., Prokofeva L. V., Seregin P. P. Identification of neutral and ionized tin donor states and observations of two-electron exchange between tin centers in solid solutions based on PbS and PbSe // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1984. V. 60. P. 542–546.
  11. 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. V. 41. P. 1741–1758.
  12. 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. P. 289–292.
  13. 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. P. 638–641.
  14. Seregin N. P., Seregin P. P., Nemov S. A., Yanvareva A. Y. Antistructural defects in lead chalcogenides // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. V. 15. P. 7591–7597.
  15. 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. P. 196–198.

**К. У. Бобохужаев, Т. Ю. Рабчанова,  
П. П. Серегин, А. В. Шалденкова**

## **ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В СТЕКЛООБРАЗНЫХ СЕЛЕНИДАХ МЫШЬЯКА**

*Примесные атомы железа в стеклообразных пленках селенида мышьяка образуют одноэлектронные донорные центры, а уровень Ферми с ростом концентрации железа смещается от середины запрещенной зоны ко дну зоны проводимости за счет заполнения одноэлектронных состояний акцепторного типа, лежащих ниже уровня Ферми.*

**Ключевые слова:** стеклообразный селенид мышьяка, примесные атомы железа, мессбауэровская спектроскопия.

**K. Bobokhujaev, T. Rabchanova, P. Seregin, A. Shaldenkova**

## **ELECTRICAL ACTIVITY OF IRON IMPURITY ATOMS IN VITREOUS ARSENIC SELENIDE**

*Iron impurity atoms in vitreous arsenic selenide films form one-electron donor centers and Fermi level shifts from the middle of the gap to the bottom of the conduction band with the increase of iron concentration due to filling of one-electron acceptor states below Fermi level.*

**Keywords:** vitreous arsenic selenide, iron impurity atoms, Mössbauer spectroscopy.

Традиционные представления о природе электрической активности примесных атомов в полупроводниках сводятся к тому, что примесные атомы образуют в запрещенной зоне полупроводника одноэлектронный донорный (или акцепторный) уровень, так что при