А. Н. Раснюк, П. П. Серегин

ОБМЕН ЭЛЕКТРОНАМИ МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$

Методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ обнаружен процесс быстрого двухэлектронного обмена между нейтральными Sn^{2+} и двукратно ионизованными Sn^{4+} примесными U-минус центрами олова в соединениях $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$.

Ключевые слова: эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия, двухэлектронный обмен.

A. Rasnjuk, P. Seregin

TWO-ELECTRON EXCHANGE BETWEEN TIN CENTERS IN $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$

Fast two_electron exchange between neutral Sn^{2+} and doubly ionized Sn^{4+} impurity negative_U tin centers in $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$ has been found by emission Mössbauer spectroscopy on $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ isotope.

Keywords: emission Mössbauer spectroscopy, two_electron exchange.

В течение последнего времени наблюдается интерес к исследованиям двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией, образованных примесными атомами в полупроводниках (U^--центров) [1–3]. И хотя проблема обнаружения U^--центров в полупроводниках в настоящее время успешно решена [4–6], однако остается нерешенной проблема существования обмена электронами между U^-- центрами, находящимися в различных зарядовых состояниях. Были сделаны попытки наблюдать электронный обмен между ионами двухвалентного олова Sn^{2+} и ионами четырехвалентного олова Sn^{4+} в халькогенидах свинца, однако из-за уменьшения коэффициента Мёссбауэра с ростом температуры удалось исследовать этот процесс только в области температур < 300 K [2, 3].

В [1] для целей обнаружения U^--центров в твердых телах была предложена эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия (ЭМС), так что возможно проводить измерения мёссбауэровских спектров с использованием резонансного детектора и это позволяет увеличить температуру измерения спектров вплоть до 1000 К. В настоящей работе проведено исследование процессов обмена электронами между центрами олова в соединении переменного состава $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$ методом ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнским ядром $^{119mm}Sn$ с использованием резонансного детектора, который представлял собой таблетку пластмассового сцинтиллятора толщиной 1 мм, в которой были равномерно распределены частицы конвертора $^{119}SnO_2$, синтезированного на основе изотопа ^{119}Sn, обогащенного до 96%. Для уменьшения фона рентгеновского излучения олова применялся критический фильтр (металлическая палладиевая фольга, толщиной ~ 30 мкм). Центральные сдвиги спектров приводятся относительно $CaSnO_3$.

В работе [7] были рассмотрены абсорбционные мёссбауэровские спектры на ядрах ^{119}Sn соединений $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$ и интерпретация спектров была проведена в рамках двух моделей: согласно «ионной» модели формула указаных соединений имеет

вид $\left[Ag^{+}_{1-y}Sn^{2+}_{\frac{1+3y}{2}}Sn^{4+}_{\frac{1-y}{2}}Se^{2-}\right]$, а согласно «зонной» модели формула имеет вид $\left[Ag^{+}_{1-y}Sn^{4+}_{1+y}Se^{2-}+(1+3y)e^{-}\right]$, причем выбор в пользу первой модели сделан на основе оценочного значения изомерного сдвига от электронов проводимости и вряд ли этот выбор является однозначным.

Измеренные нами мёссбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119mm}Sn для составов $Ag_{1\square x}Sn_{1+x}Se_2$ с использованием резонансного детектора представляют собой синглеты, центральный сдвиг которых отвечает трехвалентному олову Sn^{3+} и лишь незначительно уменьшается с повышением температуры (рис. 1), а температурная зависимость центрального сдвига хорошо описывается температурной зависимостью релятивистского доплеровского сдвига для центров Sn^{2+} и Sn^{4+} в решетке PbSe (рис. 2).

Интерпретация полученных спектров предлагается нами в рамках представлений, которые использовались при интерпретации мёссбауэровских спектров изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119mm}Sn в PbSe [8]. Серебро в халькогенидах свинца является мелким одноэлектронным акцептором, то есть ведет себя как атомы натрия и таллия в халькогенидах свинца. Однако особенностью серебра и олова в PbSe является их аномально высокая растворимость — возможно приготовление составов, в которых свинец полностью замещен на «примесные» атомы серебра и олова, причем структура $Ag_{1\square x}Sn_{1+x}Se_2$ остается типа NaCl.

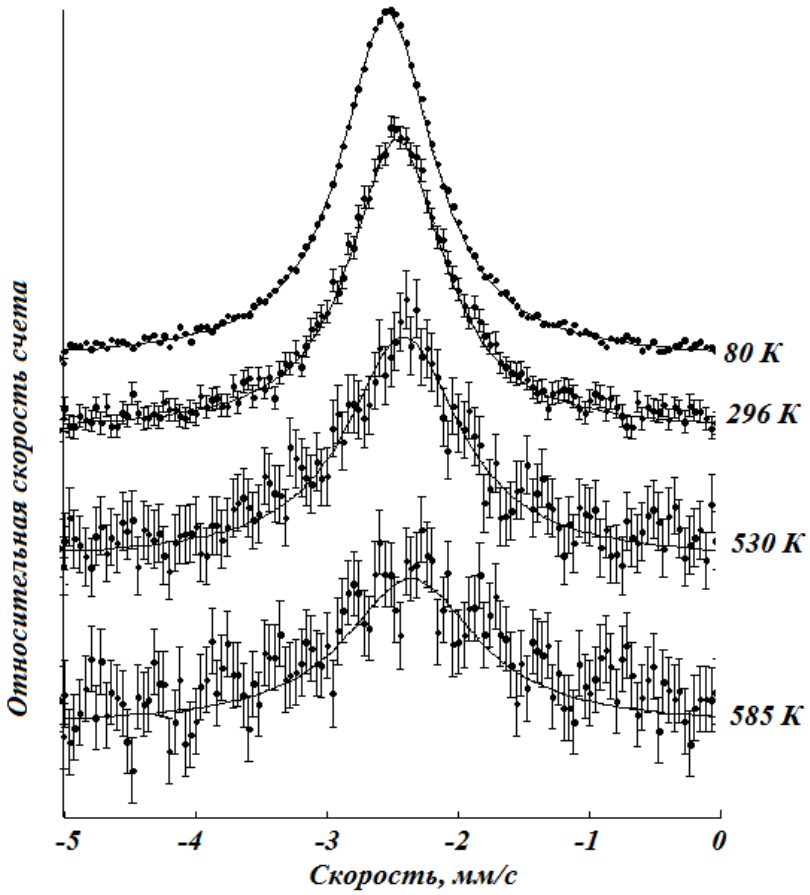

Рис. 1. Мёссбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119mm}Sn соединения $AgSnSe_2$ в области температур 80–585 К

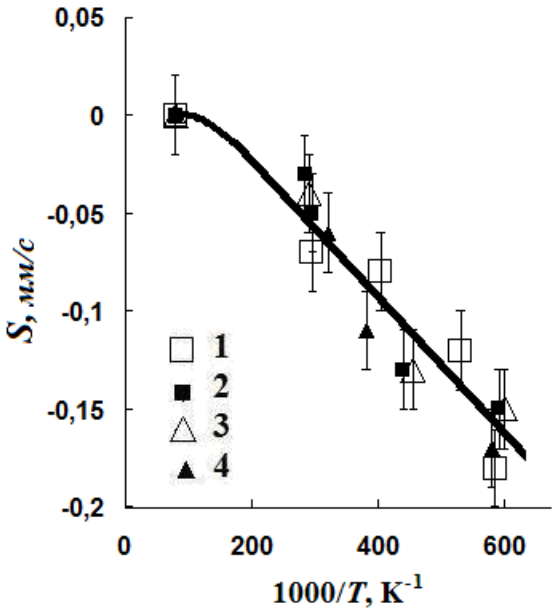

Рис. 2. Теоретическая температурная зависимость доплеровского сдвига для θ = 180 K (сплошная линия) и экспериментальные величины центральных сдвигов мёссбауэровских спектров $^{119m}Sn^{2+}$, $^{119m}Sn^{3+}$ и $^{119m}Sn^{4+}$: *1* — Sn^{3+} в $AgSnSe_2$, *2* — Sn^{3+} в $Ag_{0.8}Sn_{1.2}Se_2$, *3* — Sn^{4+} в $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$, *4* — Sn^{2+} в $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$

В частности, исследованные нами составы $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$ с учетом акцепторного характера атомов серебра (устойчивое состояние в кристалле Ag^+) и донорного характера атомов олова (U^--центр, образованный атомами олова, стабильные состояния в кристалле Sn^{2+} и Sn^{4+}) в интервале составов $1.00 < y \leq 0.333$ могут быть записаны в виде

$$\left[Ag^{+}\right]_{1-y}\left[Sn^{2+}\right]_{0.5(1-y)}\left[Sn^{4+}\right]_{0.5(1-y)}\left[Se^{2-}\right]_{2}, \qquad (1)$$

и если в $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$ возникает электронный обмен между Sn^{2+} и Sn^{4+} с образованием «усредненного состояния» Sn^{3+},то центральный сдвиг $S_{Sn^{3+}}$ мёссбауэровского спектра $^{119m}Sn^{3+}$ должен зависеть от величины

$$P = \frac{J_{Sn^{4+}}}{J_{Sn^{4+}} + J_{Sn^{2+}}} \qquad (2)$$

следующим образом

$$S_{Sn^{3+}} = (1-P)S_{Sn^{2+}} + (1+P)S_{Sn^{4+}}, \qquad (3)$$

где $J_{Sn^{2+}}$ и $J_{Sn^{4+}}$ — заселенности состояний Sn^{2+} и Sn^{4+} согласно структурной формуле (1), $S_{Sn^{2+}}$ и $S_{Sn^{4+}}$ — центральные сдвиги спектров $^{119m}Sn^{2+}$ и $^{119m}Sn^{4+}$.

Формула (3) просто констатирует, что центральный сдвиг спектра $^{119m}Sn^{3+}$ при электронном обмене между Sn^{2+} и Sn^{4+} в $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$ определяется не только величинами центральных сдвигов спектров $^{119m}Sn^{2+}$ и $^{119m}Sn^{4+}$, но и парциальными вкладами этих состояний в спектр $^{119m}Sn^{3+}$.

Теоретическая зависимость $S_{Sn^{3+}}$ от P показана на рисунке 2 (для ее построения величинам $S_{Sn^{2+}}$ и $S_{Sn_6^{4+}}$ приписаны значения центральных сдвигов спектров $^{119}Sn^{2+}$ ($S_{Sn^{2+}}$ = 3.56 мм/с) и $^{119}Sn^{4+}$ ($S_{Sn^{4+}}$ = 1.53 мм/с) поскольку используется модель U^--центра олова в PbSe) [7] и на этой зависимости нанесены экспериментальные значения центральных сдвигов мёссбауэровских спектров изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ соединений $AgSnSe_2$, $Ag_{0.9}Sn_{1.1}Se_2$ и $Ag_{0.8}Sn_{1.2}Se_2$ — видно, что имеется согласие теоретических и экспериментальных центральных сдвигов, подтверждающее справедливость рассмотрения мёссбауэровских спектров соединений $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$ как результат проявления электронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bordovsky G. A., Seregin P. P., Marchenko A. V.* Mössbauer of negative U centers in semiconductors and superconductors. 2012. Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland. 500 p.
2. *Bordovskiĭ G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Zaĭtseva A. V., Nemov S. A.* Mössbauer U-centers as tools for studying the Bose condensation in semiconductors // Semiconductors. 2008. 42. C. 1153–1160.
3. *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. 41. P. 1741–1758.
4. *Masterov V. F., Nasredinov F. S., Nemov S. A., Seregin P. P.* Identification of one-and two-electron impurity centers in semiconductors by Mössbauer spectroscopy // Semiconductors. 1996. 30. P. 450–455.
5. *Seregin N., Marchenko A., Seregin P.* Emission Mössbauer spectroscopy. electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature supercomductors. 2015. Verlag: LAP Lambert. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland/Germany. 325 p.
6. *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. 46. p. 1–21.
7. *Бордовский Г. А., Марченко А. В., Зайцева А. В., Николаева А. В.* Механизмы электронного обмена в твердых растворах $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Se_2$ и $Ag_{1-x}Sn_{1+x}Te_2$ // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. 2013. 154. с. 49–53.
8. *Marchenko A. V., Zhilina D. V., Bobokhuzhaev K. U., Nikolaeva A. V., Terukov E. I., Seregin P. P.* Electron exchange between impurity centers of Tin in Lead Chalcogenides // Phys. Sol. State. 2015. 57. P. 1978–1983.

REFERENCES

1. *Bordovsky G. A., Seregin P. P., Marchenko A. V.* Mössbauer of negative U centers in semiconductors and superconductors. 2012. Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland. 500 p.
2. *Bordovskiĭ G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Zaĭtseva A. V., Nemov S. A.* Mössbauer U-centers as tools for studying the Bose condensation in semiconductors // Semiconductors. 2008. 42. S. 1153–1160
3. *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. 41. P. 1741–1758.
4. *Masterov V. F., Nasredinov F. S., Nemov S. A., Seregin P. P.* Identification of one-and two-electron impurity centers in semiconductors by Mössbauer spectroscopy // Semiconductors. 1996. 30. P. 450–455.

5. *Seregin N., Marchenko A., Seregin P.* Emission Mössbauer spectroscopy. electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature supercomductors. 2015. Verlag: LAP Lambert. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland/Germany. 325 p.

6. *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. 46. p. 1–21.

7. *Bordovskij G. A., Marchenko A. V., Zajceva A. V., Nikolaeva A. V.* Mehanizmy jelektronnogo obmena v tverdyh rastvorah Ag1-xSn1 + xSe2 i Ag1-xSn1 + xTe2 // Izvestija Rossijskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gercena. 2013. 154. c. 49–53.

8. *Marchenko A. V., Zhilina D. V., Bobokhuzhaev K. U., Nikolaeva A. V., Terukov E. I., Seregin P. P.* Electron exchange between impurity centers of Tin in Lead Chalcogenides // Phys. Sol. State. 2015. 57. P. 1978–1983.

А. В. Шалденкова, А. В. Марченко

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

Методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах $^{57}Co(^{57m}Fe)$, $^{67}Cu(^{67}Zn)$, $^{67}Ga(^{67}Zn)$ и $^{155}Eu(^{155}Gd)$ определены параметры тензора градиента электрического поля (ГЭП) в катионных узлах решетки $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (главный компонент тензора ГЭП V_{zz} и параметр асимметрии). На основе сравнения рассчитанной и экспериментальной зависимостей V_{zz} от x показано, что дырки, появляющиеся при замещении La^{3+} на Sr^{2+}, локализованы преимущественно на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди.

Ключевые слова: мёссбауэровская спектроскопия, градиент электрического поля, сверхпроводимость.

A. Shaldenkova, A. Marchenko

SPATIAL DISTRIBUTION OF THE ELECTRONIC DEFECTS IN THE CRYSTAL LATTICE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

By means of Mössbauer spectroscopy on $^{57}Co(^{57m}Fe)$, $^{67}Cu(^{67}Zn)$, $^{67}Ga(^{67}Zn)$, and $^{155}Eu(^{155}Gd)$ isotopes the parameters of the electric-field gradient (EFG) tensor in the cation sites of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ lattice (the main component of the EFG tensor V_{zz}, the asymmetry parameter) are found experimentally. The comparison of the experimental dependence of V_{zz} on x and the dependence calculated theoretically demonstrates that holes which appear with substituting Sr^{2+} by La^{3+} are localized primarily at oxygen atoms being in the same plane as copper atoms.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, electric-field gradient, superconductivity.

Пространственную локализацию дырок в кристаллических решетках сверхпроводников можно установить путем сравнения экспериментальных (полученных методом мёссбауэровской спектроскопии) и расчетных параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) [1]. Диагонализированный тензор ГЭП описывается тремя компонентами U_{xx}, U_{yy}, U_{zz}, связанными уравнением Лапласа ($U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$) и специальным выбором осей