

ИССЛЕДОВАНИЕ $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ И $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

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+} , находящихся 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.

Известно, что примесь олова в $PbSe$ является двухэлектронным центром с отрицательной корреляционной энергией [1]. Повышение температуры выше 80 К активизирует электронный обмен между нейтральными и двукратно ионизованными центрами олова, однако из-за температурного сдвига уровней, связанных с оловом, оказывается невозможным реализовать предельный случай быстрого электронного обмена и наблюдать в мессбауэровском эксперименте «усредненное» состояние, которое формально отвечало бы однократно ионизованному центру [1].

Учитывая, что серебро в халькогенидах олова является одноэлектронным акцептором [2], можно предположить, что в тройных халькогенидах серебра и олова $Ag_{1-y}Sn_{1+y}X_2$ ($X = Se, Te$) стабилизируется такое необычное состояние олова. Это тем более вероятно, что эти соединения имеют решетки типа $NaCl$.

Соединения $Pb_{0,99}Sn_{0,01}Se$, $Pb_{0,985}Sn_{0,005}Na_{0,02}Se$, $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ ($y = 0; 0,1; 0,2$) и $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$ ($y = 0; 0,27$) синтезировали методом сплавления исходных компонент марки ОСЧ в вакуумированных кварцевых ампулах. Затем расплав закаливали в ледяной воде. Все исследованные сплавы имели структуру типа $NaCl$. Для составов $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ наблюдался переход в сверхпроводящее состояние при температурах ~ 6 К.

При малом содержании олова в сплаве синтез проводили с использованием обогащенного до 92% изотопа ^{119}Sn . Поверхностная плотность поглотителей составляла $0,1$ мГ/см² по изотопу ^{119}Sn . Типичные спектры приведены на рис. 1 — все они представляют собой одиночные линии, характерные для атомов олова в кубической решетке. Параметры спектров практически не зависят от режима термообработки сплавов. Изомерные сдвиги спектров $Ag_{1-y}Sn_{1+y}X_2$ возрастают с ростом y .

Олово в твердом растворе $Pb_{0,99}Sn_{0,01}Se$ замещает атомы свинца, и изомерный сдвиг мессбауэровского спектра ^{119}Sn отвечает двухвалентному олову Sn^{2+} в октаэдрическом окружении атомов селена (рис. 1,а). Одновременное легирование $PbSe$ оловом и натрием ($Pb_{0,985}Sn_{0,005}Na_{0,02}Se$) не изменяет положения олова в решетке, но изомерный сдвиг мессбауэровского спектра отвечает четырехвалентному олову Sn^{4+} (рис. 1,б).

В тройном соединении $AgSnSe_2$ олово формально трехвалентно, а его мессбауэровский спектр (рис. 1,в) отвечает единственному состоянию олова, причем изомерный сдвиг этого спектра является промежуточным между изомерными сдвигами описанных выше состояний Sn^{2+} и Sn^{4+} . В твердых растворах $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ варьирование y в пределах от 0 до 0,2 сохраняет единственное состояние олова, но приводит к изменению изомерного сдвига соответствующего ему спектра.

Для описания полученных результатов можно воспользоваться одной из двух моделей.

Ионная модель предполагает, что в узлах олова стабилизируются ионы Sn^{2+} и Sn^{4+} $\left[Ag_{1-y}^+ Sn_{\frac{1+3y}{2}}^{2+} Sn_{\frac{1-y}{2}}^{4+} Se^{2-} \right]$, а наблюдаемая в спектрах одиночная линия

отвечает состоянию олова, появляющемуся в результате быстрого двухэлектронного (биэлектронного) обмена между ионами Sn^{2+} и Sn^{4+} [одноэлектронный обмен не совместим с низким значением парамагнитной восприимчивости

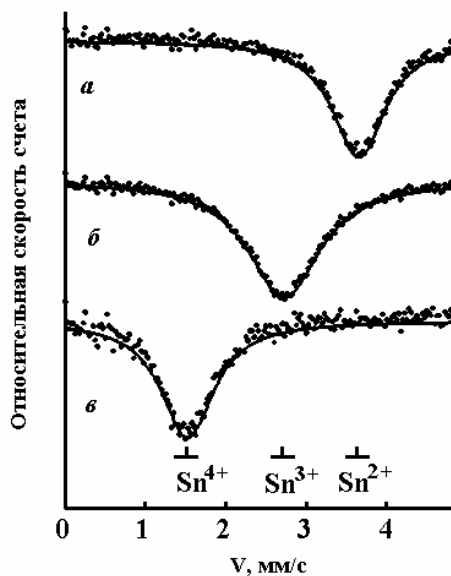


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn соединений: а — $Pb_{0,99}Sn_{0,01}Se$, б — $AgSnSe_2$ и в — $Pb_{0,985}Sn_{0,005}Na_{0,01}Tl_{0,01}Se$. Показаны изомерные сдвиги мессбауэровских спектров соединений Sn^{2+} , Sn^{3+} и Sn^{4+}

($\chi \sim 3 \cdot 10^{-5}$ см³/моль) соединения $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$. Изомерный сдвиг такой линии должен зависеть от y по соотношению

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

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

Зонная модель предполагает образование остова из ионов Ag^+ и Sn^{4+} и электронов, заполняющих зону проводимости $[Ag_{1-y}^+, Sn_{1+y}^{4+}, Se^{2-} + (1+3y)e]$ (здесь e — заряд электрона), а наблюдаемая в спектрах одиночная линия отвечает состоянию олова, появляющемуся в результате электронного обмена между ионом Sn^{4+} и зонными состояниями. Изомерный сдвиг экспериментального спектра определяется в этом случае вкладами электронов остова иона Sn^{4+} (δ_{core}) и электронов проводимости

$$\delta = \delta_{core} + 2\delta_o \frac{y}{1+y} \quad (2)$$

[здесь предполагается, что $(1+3y)$ электронов проводимости распределены по $(1+y)$ узлам олова], δ_o — вклад в изомерный сдвиг от одного электрона проводимости.

Выражения (1) и (2) описывают линейные зависимости типа

$$\delta = A + \frac{B}{1+y} y, \quad (3)$$

т. е. зависимости изомерного сдвига δ от параметра $\frac{y}{1+y}$, однако константы A и B в выражениях (1) и (2) имеют различный физический смысл.

Для оценки величин A и B в рамках ионной модели были измерены изомерные сдвиги мессбауэровских спектров примесных ионов Sn^{2+} и Sn^{4+} в решетке $PbSe$, которые оказались равными 3,65 мм/с и 1,52 мм/с соответственно. Примесные состояния олова Sn^{2+} и Sn^{4+} в решетке $PbSe$ должны хорошо моделировать соответствующие состояния в решетке $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$, поскольку в обеих матрицах олово находится в правильном октаэдрическом окружении из ионов селена. На рис. 2 сплошной линией показана зависимость изомерного сдвига мессбауэровского спектра ^{119}Sn в $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ от $\frac{y}{1+y}$, которая описывается

прямой с параметрами $A = 2,69 \pm 0,04$ мм/с и $B = 1,94 \pm 0,14$ мм/с. Эти парамет-

ры находятся в хорошем согласии с величинами $\frac{\delta_{Sn^{2+}} + \delta_{Sn^{4+}}}{2} = 2,59 \pm 0,03$ мм/с

и $[\delta_{Sn^{2+}} - \delta_{Sn^{4+}}] = 2,13 \pm 0,03$ мм/с, которые следуют из ионной модели.

Для зонной модели трудно дать надежную оценку величины δ_{core} , но величина $2\delta_o$ должна быть заметно меньше соответствующего коэффициента $[\delta_{Sn^{2+}} - \delta_{Sn^{4+}}]$ в формуле (1) из-за того, что электроны проводимости менее лока-

лизованы, чем 5s электроны иона Sn^{2+} . Оценку δ_0 можно получить из данных по изомерным сдвигам мессбауэровских спектров ^{119}Sn сплавов $Ag-Sn$ [3], откуда следует, что $2\delta_0 \sim 0,35$ мм/с, что значительно меньше $V = 1,94$ мм/с, полученного из экспериментальной зависимости (рис. 2).

Таким образом, можно считать, что ионная модель дает количественное согласие с экспериментальными данными для $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$. Однако это не означает, что зонная модель не может реализоваться в твердых растворах $Ag_{1-y}Sn_{1+y}X_2$. На рис. 2 пунктирной прямой 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 $V = 0,32$ мм/с. Такое значение V явно противоречит ионной модели, но, с другой стороны, это значение V 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, который приводит к необычному «трехвалентному» состоянию олова. Различие электронных структур $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ и $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$ может быть связано с разницей в размерах ионов Se^{2-} и Te^{2-} . Укажем также, что селен образует соединения как с двух-, так и с четырехвалентным оловом ($SnSe$, $SnSe_2$), а теллур — только с двухвалентным оловом ($SnTe$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Насредин Ф. С., Немов С. А., Мастеров В. Ф., Серегин П. П. Мессбауэровские исследования двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией в халькогенидах свинца // ФТТ. 1999. Т. 41. С. 1897–1917.
2. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si , Ge , Sn и Pb). М., 1991.
3. Серегин П. П. Физические основы мессбауэровской спектроскопии. СПб., 2002.

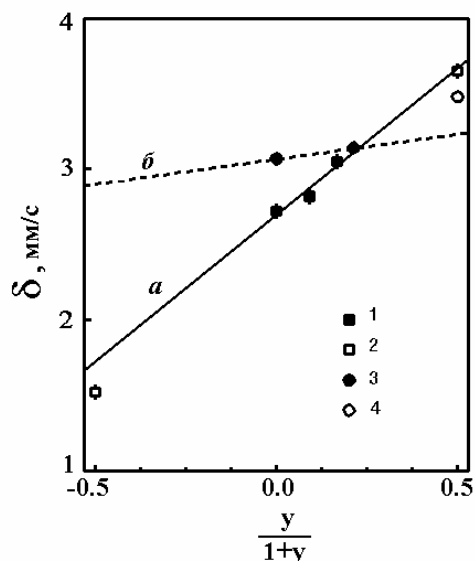


Рис. 2. Зависимости изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn соединений: a — $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ и b — $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$ от параметра $\frac{y}{1+y}$:

- 1 — данные для соединения $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$,
- 2 — данные для примесных атомов олова в $PbSe$,
- 3 — данные для соединения $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Te_2$,
- 4 — данные для соединения $SnTe$

R. Castro, A. Marchenko, E. Khuzhakulov

**A STUDY OF $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$ AND $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Te}_2$
BY MEANS OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY**

A ^{119}Sn Mossbauer study of the $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+x}\text{Se}_2$ compound reveals a tin state which formally corresponds to trivalent tin and is produced as a result of fast electron exchange between Sn^{2+} and Sn^{4+} ions occupying NaCl-type lattice sites. A similar tin state appears in $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+x}\text{Te}_2$ in the interaction of Sn^{4+} ions with conduction band electrons.