

## НАБЛЮДЕНИЕ ДВУХЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb_{1-x}Sn_xSe$

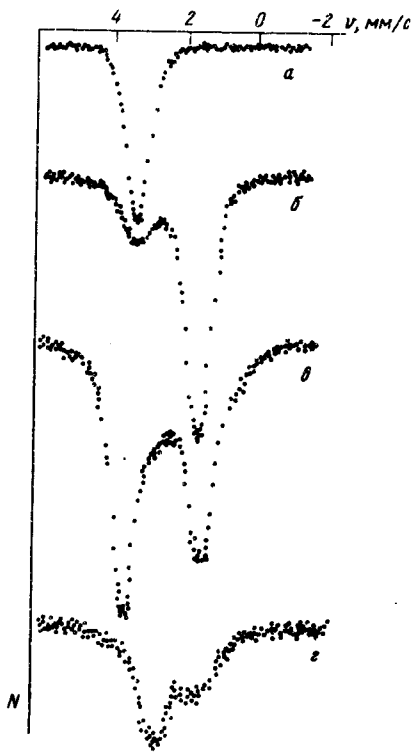
*Ф.С.Насрединов, Л.В.Прокофьева, С.В.Зарубо,  
А.Н.Курмантаев, П.П.Серегин*

Методом мессбауэровской спектроскопии впервые наблюдался процесс двухэлектронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова в твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ .

Авторы <sup>1, 2</sup> методами мессбауэровской спектроскопии и измерения эффекта Холла обнаружили, что атомы олова в твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xS$  и  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  играют роль глубоких донорных центров. Введение в указанные материалы акцепторов (натрий, таллий) приводит к ионизации олова, причем перезарядка олова сопровождается одновременным переносом двух электронов и в частично компенсированном материале олово присутствует в двух зарядовых состояниях –  $Sn^{+2}$  (нейтральный центр) и  $Sn^{+4}$  (ионизованный центр). В принципе возможен двухэлектронный обмен между двумя состояниями олова, который может наблюдаться методом мессбауэровской спектроскопии. Мы попытались экспериментально обнаружить эффект электронного обмена между центрами  $Sn^{+2}$  и  $Sn^{+4}$  в частично компенсированных натрием и таллием твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xS$  и  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ .

Твердые растворы были приготовлены по методике, описанной в <sup>2</sup>. Мессбауэровские спектры <sup>119</sup>Sn снимались при 80 и 295 К с источником CaSnO<sub>3</sub> и обрабатывались по стандартной программе на БЭСМ-4. Изомерные сдвиги приводятся относительно SnO<sub>2</sub>. Типичные спектры приведены на рисунке.

Спектр образца Pb<sub>9,9</sub>SnSe<sub>10,0</sub> при 80 и 295 К представляет собой одиночную линию, изомерный сдвиг которой отвечает Sn<sup>+2</sup> (нейтральный центр олова). Спектр образца Pb<sub>9,7</sub>Sn.NaTlSe<sub>10,0</sub> при 80 и 295 К представляет собой наложение интенсивной одиночной линии, отвечающей Sn<sup>+4</sup> (ионизованный центр олова), и дополнительной линии, отвечающей Sn<sup>+2</sup> (см. рис. а, б). Из электрических измерений известно, что донорный уровень олова в PbSe располагается на фоне валентной зоны и поэтому полной электрической компенсации в твердом растворе Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se не должно наблюдаться.



Мессбауэровские спектры <sup>119</sup>Sn твердых растворов Pb<sub>9,9</sub>SnSe<sub>10,0</sub> при 80 К (а), Pb<sub>9,7</sub>SnNaTlSe<sub>10,0</sub> при 80 К (б) Pb<sub>9,6,3</sub>Sn<sub>1,7</sub>NaTlSe<sub>10,0</sub> при 80 (в) и 295 К (г). Изомерные сдвиги спектров Sn<sup>+2</sup> и Sn<sup>+4</sup> образцов (а) и (б) слабо зависят от температуры и при 80 К равны, соответственно,  $\sigma = 3,68 \pm 0,02$  мм/с и  $\sigma = 1,59$  мм/с. Изомерные сдвиги спектров образца Pb<sub>9,6,3</sub>Sn<sub>1,7</sub>NaTlSe<sub>10,0</sub> линия Sn<sup>+2</sup>  $\sigma = 3,71$  мм/с при 80 К и  $\sigma = 3,11$  мм/с при 295 К; линия Sn<sup>+4</sup>  $\sigma = 1,58$  мм/с при 80 К и  $\sigma = 1,85$  мм/с при 295 К

Спектр образца Pb<sub>9,6,3</sub>Sn<sub>1,7</sub>NaTlSe<sub>10,0</sub> при 80 и 295 К представляет собой суперпозицию двух интенсивных линий, отвечающих Sn<sup>+2</sup> и Sn<sup>+4</sup> (см. рис. в, г). Если между нейтральными Sn<sup>+2</sup> и ионизованными Sn<sup>+4</sup> центрами олова протекает процесс электронного обмена, то с повышением температуры линии, отвечающие Sn<sup>+2</sup> и Sn<sup>+4</sup> должны сближаться и, когда время жизни состояний Sn<sup>+2</sup> и Sn<sup>+4</sup> ( $\tau$ ) будет много меньше времени жизни мессбауэровского уровня <sup>119</sup>Sn ( $\tau_0 \sim 10^{-8}$  с), в спектре должна наблюдаться одиночная линия, отвечающая „усредненному“ состоянию олова. Действительно, как видно из рис. в, г повышение температуры от 80 до 295 К сопровождается сближением в спектре линий Sn<sup>+2</sup> и Sn<sup>+4</sup>. Этот факт однозначно указывает на протекание в системе термически активированного электронного обмена между состояниями Sn<sup>+2</sup> и Sn<sup>+4</sup>.

Мы попытались обнаружить двухэлектронный обмен между состояниями Sn<sup>+2</sup> и Sn<sup>+4</sup> в частично компенсированных натрием и таллием твердых растворах Pb<sub>9,6</sub>Sn<sub>2</sub>NaTlS<sub>10,0</sub> и Pb<sub>9,8</sub>SnNaS<sub>10,0</sub>. Однако, положение линий в спектре, отвечающих Sn<sup>+2</sup> и Sn<sup>+4</sup>, слабо зависело от температуры, т.е. оказывается, что для твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>S в интервале температур 80 – 295 К  $\tau \gg \tau_0$ . Такое различие в поведении твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>S и Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se объясняется тем, что в PbS согласно электрическим измерениям

донорный уровень олова располагается вблизи середины запрещенной зоны и двухэлектронный обмен между состояниями  $\text{Sn}^{+2}$  и  $\text{Sn}^{+4}$  со средней энергией электрона, равной середине запрещенной зоны, затруднен, тогда как в  $\text{PbSe}$  донорный уровень олова располагается на фоне валентной зоны и наличие конечной плотности зонных состояний вблизи уровня олова благоприятствует реализации двухэлектронного обмена между двумя зарядовыми состояниями олова.

В заключение отметим, что одноэлектронный обмен между центрами в различных зарядовых состояниях методом мессбауэровской спектроскопии наблюдался неоднократно например, между  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>3</sup>, между  $\text{Eu}^{+2}$  и  $\text{Eu}^{+3}$  в  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ <sup>4</sup>, между нейтральными и ионизованными центрами железа в  $\text{GaP}$ <sup>5</sup>, однако процесс двухэлектронного обмена между двумя различными зарядовыми состояниями примесного центра в полупроводнике является новым эффектом и впервые наблюдается прямым экспериментальным методом.

#### Литература

1. Прокофьева Л.В., Винсградова М.Н., Зарубо С.В. ФТП, 1980, 14, 2201.
2. Прокофьева Л.В., Насрединов Ф.С., Никулин Ю.А., Серегин П.П. ФТТ, 1982, 24, 1630.
3. Hargrove R.S., Kundig W. Solid State Comm., 1970, 8, 303.
4. Berkooz O., Malamud M., Chtrikman S. Solid State Comm., 1968, 6, 185.
5. Seregin P.P., Nasredinov F.S., Bachtiyarov A.Sh. Phys. Stat. Sol.(b), 1979, 91, 35.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе  
Академия наук СССР

Поступила в редакцию  
24 мая 1983 г.