

05

Температурная зависимость частоты двухэлектронного обмена между примесными U -минус центрами олова в сульфиде свинца

© Е.И. Теруков, П.П. Серегин, А.В. Марченко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
„ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина)
Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена
E-mail: ppseregin@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 октября 2013 г.

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 $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}$, причем время жизни состояний Sn^{2+} и Sn^{4+} меняется от $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 8 \cdot 10^{-9}$ с при изменении температуры от 295 до 900 К.

Идеология U -минус центров впервые была использована Андерсеном [1] для объяснения электрических и магнитных свойств стеклообразных полупроводников. Драбкин и Мойжес [2] с U -минус центрами отождествляли резонансные состояния примеси индия и таллия в халькогенидах свинца. Цэндин с сотрудниками [3], а также Мицен и Иваненко [4] предложили модели высокотемпературной сверхпроводимости с участием U -минус центров. Наиболее эффективным методом идентификации U -минус центров в стеклообразных и кристаллических полупроводниках, а также в сверхпроводниках, оказалась мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{119}Sn [5,6]. В частности, было показано, что в халькогенидах свинца (PbS , PbSe) примесные атомы олова находятся в регулярных узлах катионной подрешетки и образуют двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией, были также определены параметры микроскопической модели

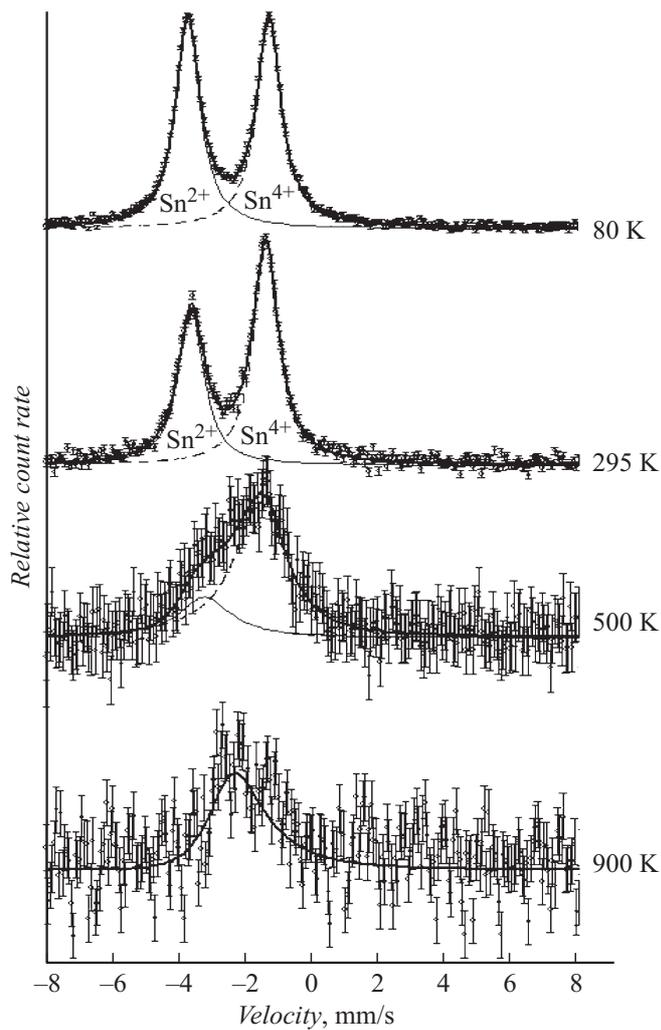
U -минус центров [7]. Однако остается открытым принципиально важный для теории сверхпроводимости вопрос о возможности существования двухэлектронного обмена между нейтральными и ионизованными U -минус центрами в полупроводниках и сверхпроводниках, поскольку реализация такого обмена является одним из условий справедливости модели высокотемпературной сверхпроводимости с участием U -минус центров. Впервые попытка наблюдения двухэлектронного обмена была сделана в работе [8] для случая примесных атомов олова в халькогенидах свинца, однако выбранный температурный интервал измерения мессбауэровских спектров $^{119}\text{Sn}(80\text{--}295\text{ K})$ не позволил наблюдать процесс быстрого электронного обмена.

В данной работе сообщаются результаты по обнаружению такого процесса и определению температурной зависимости частоты двухэлектронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова в частично компенсированных твердых растворах на основе сульфида свинца методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119\text{mm}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ в интервале температур $80\text{--}900\text{ K}$.

Твердые растворы $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ получали сплавлением исходных компонентов полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при 650°C в течение 120 h . Все образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl . Образцы были дырочными и невырожденными (концентрация дырок менялась от $\sim 5 \cdot 10^{13}$ при 80 K до $\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ при 295 K). Такое поведение твердых растворов объясняется тем, что примесные атомы натрия и таллия образуют в запрещенной зоне PbS мелкие одноэлектронные акцепторные уровни, тогда как энергетические уровни примесных атомов олова лежат в нижней половине запрещенной зоны в PbS .

Мессбауэровские источники $\text{Pb}_{0.98}^{119\text{mm}}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ готовили с использованием препарата ^{118}Sn , облученного потоком нейтронов $\sim 10^{15}\text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ в течение 6 месяцев. Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре MS-2101 с резонансным детектором.

Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{mm}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ твердых растворов $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ при 80 и 295 K (см. рисунок) представляют собой суперпозицию двух линий аппаратной ширины ($G_{\text{Sn}^{2+}} = G_{\text{Sn}^{4+}} = 0.80(1)\text{ mm/s}$), изомерные сдвиги δ которых отвечают центрам Sn^{2+} ($\delta_{\text{Sn}^{2+}} = 3.69(1)\text{ mm/s}$) и Sn^{4+} ($\delta_{\text{Sn}^{4+}} = 1.26(1)\text{ mm/s}$). Повышение температуры от 80 до 295 K сопровождается умень-



Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) твердых растворов $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}$, измеренных с резонансным детектором, при температурах источника 80, 295, 500 и 900 К. Показаны линии, отвечающие центрам Sn^{2+} и Sn^{4+} . Спектр, измеренный при 900 К, отвечает усредненному состоянию центров олова.

шением относительной интенсивности R линии Sn^{2+} ($R = 0.49$ (1) при 80 К и $R = 0.41$ (2) при 295 К), что объясняется более резкой температурной зависимостью доли безотдачных процессов для соединений двухвалентного олова по сравнению с соединениями четырехвалентного олова [6]. Линии Sn^{2+} и Sn^{4+} несколько уширяются ($G_{\text{Sn}^{2+}} = G_{\text{Sn}^{4+}} = 0.90$ (1) mm/s) и сближаются ($\delta_{\text{Sn}^{2+}} = 3.62$ (1) mm/s, $\delta_{\text{Sn}^{4+}} = 1.36$ (1) mm/s). При температуре 500 К (см. рисунок) наблюдается дальнейшее уменьшение относительной интенсивности линии Sn^{2+} ($R = 0.23$ (3)), а также заметное уширение линий Sn^{2+} и Sn^{4+} ($G_{\text{Sn}^{2+}} = G_{\text{Sn}^{4+}} = 1.9$ (1) mm/s) и их сближение ($\delta_{\text{Sn}^{2+}} = 1.54$ (2) mm/s и $\delta_{\text{Sn}^{4+}} = 3.2$ (2) mm/s). Наконец, при температуре 900 К (см. рисунок) спектр схлопывается в одну уширенную линию ($G = 2.1$ (1) mm/s), изомерный сдвиг которой ($\delta = 2.25$ (5) mm/s) оказывается промежуточным между изомерными сдвигами центров Sn^{2+} и Sn^{4+} .

Спектры на рисунке иллюстрируют типичную картину электронного обмена между двумя состояниями Sn^{2+} и Sn^{4+} , причем с ростом температуры наблюдается возрастание частоты электронного обмена. Спектр, измеренный при 900 К, отвечает усредненному состоянию центров олова, возникающему за счет быстрого электронного обмена между Sn^{2+} и Sn^{4+} . Отсутствие в спектрах промежуточного зарядового состояния центров олова (Sn^{3+}) свидетельствует, что обмен осуществляется путем переноса одновременно двух электронов.

Для определения частоты электронного обмена обработка экспериментальных спектров проводилась методом наименьших квадратов в предположении, что форма спектральной линии определяется соотношением

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

где

$$A = J_{\text{Sn}^{2+}}(G_{\text{Sn}^{4+}} + \tau_{\text{Sn}^{4+}}^{-1} + \tau_{\text{Sn}^{2+}}^{-1}),$$

$$B = J_{\text{Sn}^{2+}}(\delta_{\text{Sn}^{4+}} - V) + J_{\text{Sn}^{4+}}(\delta_{\text{Sn}^{2+}} - V),$$

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

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

$J_{\text{Sn}^{2+}}$, $J_{\text{Sn}^{4+}}$ — амплитуды линий Sn^{2+} и Sn^{4+} соответственно, $\tau_{\text{Sn}^{2+}}$, $\tau_{\text{Sn}^{4+}}$ — времена жизни центров Sn^{2+} и Sn^{4+} соответственно, причем

из-за недостатка экспериментальных параметров принималось, что $\tau_{\text{Sn}^{2+}} = \tau_{\text{Sn}^{4+}}$.

Оказалось, что при 295, 500 и 900 К время жизни центров Sn^{2+} и Sn^{4+} составляет $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ с, $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ и $\sim 8 \cdot 10^{-9}$ с соответственно.

Таким образом, обнаружен процесс быстрого двухэлектронного обмена между нейтральными Sn^{2+} и двукратно ионизованными Sn^{4+} примесными U -минус центрами олова в частично компенсированных твердых растворах $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}$ и показано, что время жизни состояний Sn^{2+} и Sn^{4+} уменьшается от $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ при 295 К до $\sim 8 \cdot 10^{-9}$ с при 900 К.

Список литературы

- [1] *Anderson P.W.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. N 15. P. 953.
- [2] *Драбкин И.А., Мойжес Б.Я.* // ФТП. 1981. Т. 15. В. 4. С. 625.
- [3] *Барыгин И.А., Капустин А.И., Цэндин К.Д.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 6. С. 1.
- [4] *Mitsen K.V., Ivanenko O.M.* // J. Physics and Chemistry of Solids. 2008. V. 69. N 12. P. 3375.
- [5] *Бордовский Г.А., Немов С.А., Марченко А.В., Серегин П.П.* // ФТП. 2012. Т. 46. В. 1. С. 3.
- [6] *Бордовский Г.А., Марченко А.В.* Идентификация U^- -центров в кристаллических и стеклообразных полупроводниках и полуметаллах методом мессбауэровской спектроскопии. СПб.: Наука, 2010. 280 с.
- [7] *Бордовский Г.А., Марченко Г.А., Кожокарь М.Ю., Николаева А.В.* // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2012. В. 147. С. 37.
- [8] *Земсков Б.Г., Любимов В.С., Мартынюк А.Н., Артемова А.А., Пермяков Ю.В., Ионов С.П.* // ФТП. 1988. Т. 55. В. 5. С. 934.