

## НЕСТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ОЛОВА В СМЕШАННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ СЕРЕБРА И ОЛОВА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА NaCl

© В.Ф.Мастеров, Ф.С.Насреддинов, С.А.Немов, П.П.Серегин,  
С.М.Иркаев, Б.Т.Мелез, Н.Н.Троицкая

Санкт-Петербургский государственный технологический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 19 июня 1996 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  показано, что в соединении переменного состава  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$  реализуется состояние олова, отвечающее формально трехвалентному олову и возникающее в результате быстрого электронного обмена между ионами  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ , находящимися в узлах решетки типа NaCl. Для соединения  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Te}_2$  аналогичное состояние олова возникает в результате взаимодействия ионов  $\text{Sn}^{4+}$  с электронами зоны проводимости.

Согласно данным мессбауэровской спектроскопии [1], изовалентная примесь олова в селениде свинца PbSe является двухэлектронным донором с отрицательной корреляционной энергией, причем повышение температуры выше 80 K активирует электронный обмен между нейтральными (им отвечают ионы  $\text{Sn}^{2+}$ ) и двукратно ионизованными (им отвечают ионы  $\text{Sn}^{4+}$ ) примесными центрами. Однако из-за температурного сдвига уровней, связанных с центрами олова, оказывается невозможным реализовать предельный случай быстрого электронного обмена и наблюдать «усредненное» состояние, которое формально отвечало бы трехвалентному олову  $\text{Sn}^{3+}$ . Можно предположить, что такое необычное состояние олова стабилизируется в тройных халькогенидах серебра и олова  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) [2,3]. Это тем более вероятно, что и PbSe, и  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{X}_2$  имеют решетки типа NaCl.

Сплавы  $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ ,  $\text{Pb}_{0.985}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$  ( $y = 0, 0.1, 0.2$ ) и  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Te}_2$  ( $y = 0, 0.27$ ) синтезировали методом сплавления исходных компонент (олово, металл, халькоген) марки ОСЧ в вакуумных кварцевых ампулах. Затем расплав либо закаляли в ледяную воду, либо охлаждали в режиме «выключенной печи». Закаленные сплавы подвергали термическому отжигу в течение 200 h при температуре несколько ниже температуры солидуса. Все исследованные сплавы имели структуру типа NaCl, но для образцов системы Ag-Sn-Te наблюдался разброс параметров решетки. При малом содержании олова в сплаве синтез проводили с использованием обогащенного до 92% изотопа  $^{119}\text{Sn}$ . Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  снимали на

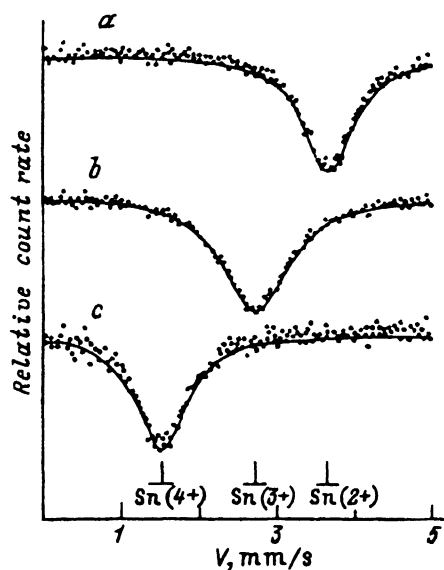


Рис. 1. Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$   $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$  (a),  $\text{AgSnSe}_2$  (b) и  $\text{Pb}_{0.985}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$  (c). Показаны изомерные сдвиги мессбауэровских спектров соединений  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ .

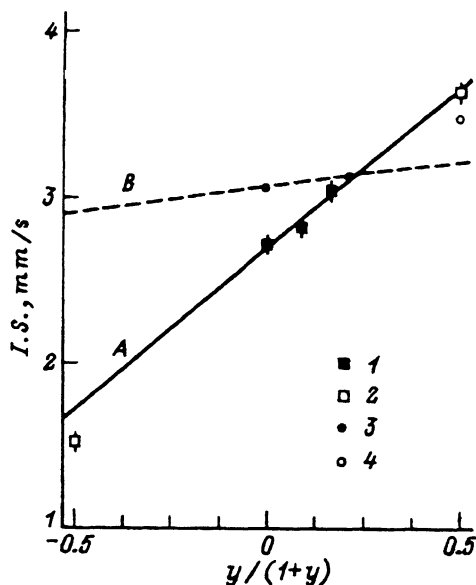


Рис. 2. Зависимости изомерного сдвига  $I.S.$  мессбауэровских спектров  $^{119}\text{Sn}$  твердых растворов  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$  (A) и  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Te}_2$  (B) от параметра состава  $y/(1+y)$ .

1 — данные для  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$ , 2 — данные для примесных атомов олова в  $\text{PbSe}$ , 3 — данные для  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Te}_2$ , 4 — данные для  $\text{SnTe}$ .

спектрометре СМ 2201 при 80 К с источником  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ . Поверхностная плотность поглотителей составляла  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  по  $^{119}\text{Sn}$ . Типичные спектры приведены на рис. 1: все они представляют собой одиночные линии, характерные для кубического окружения атомов олова. Параметры спектров практически не зависят от режима термообработки сплавов. Изомерные  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{X}_2$  возрастают с ростом  $y$ .

Олово в  $\text{PbSe}$  ( $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ ) замещает атомы свинца и изомерный сдвиг мессбауэровского спектра отвечает двухвалентному олову в октаэдрическом окружении атомов селена (рис. 1, a). Одновременное легирование  $\text{PbSe}$  оловом и акцепторными примесями ( $\text{Pb}_{0.985}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$ ) не изменяет положения олова в решетки (оно по-прежнему находится в центре правильного октаэдра из атомов селена), но изомерный сдвиг мессбауэровского спектра отвечает четырехвалентному олову (рис. 1, c). В тройном соединении  $\text{AgSnSe}_2$  олово формально трехвалентно, а его мессбауэровский спектр (рис. 1, b) отвечает единственному состоянию олова, причем изомерный сдвиг этого спектра является промежуточным между изомерными сдвигами выше описанных состояний  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ . В твердых растворах  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$  варьирование  $y$  в пределах от 0 до 0.2 сохраняет единственное состояние олова, но приводит к изменению изомерного сдвига соответствующего ему спектра. Низкое значение парамагнитной восприимчивости ( $\chi \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$  [2]) исключает образование пара-

магнитных ионов  $\text{Sn}^{3+}$ , и поэтому из предложенных в [2] можно выделить две модели, объясняющие свойства  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$ .

Первая (ионная) предполагает наличие ионов  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в узлах олова  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{(1+3y)/2}\text{Sn}_{(1-y)/2}\text{Se}^{2-}$ , а наблюдаемые в спектрах одиночные линии отвечают состоянию, появляющемуся в результате быстрого электронного обмена между  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ . Изомерный сдвиг таких линий должен составлять

$$\begin{aligned} \delta &= \delta(\text{Sn}^{2+})(1+3y)/2(1+y) + \delta(\text{Sn}^{4+})(1-y)/2(1+y) = \\ &= [\delta(\text{Sn}^{2+}) + \delta(\text{Sn}^{4+})]/2 + [\delta(\text{Sn}^{2+}) - \delta(\text{Sn}^{4+})]y/(1+y), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\delta(\text{Sn}^{2+})$  и  $\delta(\text{Sn}^{4+})$  — изомерные сдвиги гипотетических состояний  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$ .

Вторая (зонная) модель предполагает образование ионного остова из  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Sn}^{4+}$  и электронов, заполняющих зону проводимости —  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2 + (1+3y)e$ . Изомерный сдвиг мессбауэровский спектров должен определяться в этом случае вкладами остова  $\text{Sn}^{4+}$   $\delta_{\text{rem}}$  и электронов проводимости  $\delta_c$

$$\delta = \delta_{\text{rem}} + \delta_c. \quad (2)$$

В [3] была предпринята попытка выбрать одну из моделей на основе данных мессбауэровской спектроскопии. Авторы [3] предположили, что  $(1+3y)$ -электронов проводимости распределяются по  $(1+y)$ -узлам олова, что должно давать зависимость изомерного сдвига от состава

$$\delta = \delta_{\text{rem}} + a(1+3y)/(1+y) = \delta_{\text{rem}} + a + 2a \cdot y/(1+y), \quad (3)$$

где  $a$  — вклад в изомерный сдвиг от одного электрона проводимости.

Выражения (1) и (3) описывают сходные линейные зависимости типа  $A + By/(1+y)$  изомерного сдвига от параметра  $y/(1+y)$ , и поэтому в [3] был сделан вывод о невозможности выбрать одну из моделей электронной структуры  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$ . Очевидно, однако, что константы  $A$  и  $B$  имеют различный физический смысл в (1) и (3), что и позволяет сделать выбор между моделями.

Для ионной модели эти константы явно связано с изомерными сдвигами состояний  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ . Для оценки последних мы измерили изомерные сдвиги спектров примесных ионов  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{PbSe}$ , которые оказались равными 3.65 и 1.52 мм/с соответственно. Примесные состояния олова в  $\text{PbSe}$  должны хорошо моделировать соответствующие состояния в  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$ , поскольку в обеих матрицах олово находится в правильном октаэдрическом окружении из ионов селена.

Для зонной модели трудно дать надежную оценку величины  $\delta_{\text{rem}}$ , но величина  $2a$ , во-первых, должна быть заметно меньше соответствующего коэффициента  $[\delta(\text{Sn}^{2+}) - \delta(\text{Sn}^{4+})]$  в формуле (1) из-за того, что электроны проводимости менее локализованы, чем  $5s$ -электроны иона  $\text{Sn}^{2+}$ , а во-вторых, может быть независимо оценена из концентрационных зависимостей изомерного сдвига олова в сплавах с металлами [4].

На рис. 2 сплошной линией показана зависимость изомерного сдвига олова в  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$  от параметра  $y/(1+y)$ , которая описывается прямой с параметрами  $A = 2.69 \pm 0.04 \text{ mm/s}$  и  $B = 1.94 \pm 0.14 \text{ mm/s}$ . Эти параметры находятся в хорошем согласии с величинами  $[\delta(\text{Sn}^{2+}) + \delta(\text{Sn}^{4+})]/2 = 2.59 \pm 0.03 \text{ mm/s}$  и  $[\delta(\text{Sn}^{2+}) - \delta(\text{Sn}^{4+})] = 2.13 \pm 0.03 \text{ mm/s}$ , которые следуют из ионной модели.

С другой стороны, оценку вклада электронов проводимости  $a$  можно получить из измерений изомерного сдвига в сплавах  $\text{Ag-Sn}$  [4]. Изменение изомерного сдвига  $^{119}\text{Sn}$  в этих сплавах прямо пропорционально содержанию олова и составляет  $0.45 \text{ mm/s}$  при переходе от разбавленных растворов  $\text{Sn}$  в  $\text{Ag}$  к  $\beta\text{-Sn}$ . Это изменение соответствует трем электронам проводимости на атом и дает  $2a \approx 0.3 \text{ mm/s}$ , что значительно меньше  $B = 1.94 \text{ mm/s}$ .

Таким образом, можно считать, что только ионная модель дает количественное согласие с экспериментальными данными для  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$ . Однако это не означает, что зонная модель не может реализоваться в твердых растворах  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{X}_2$ . На рис. 2 пунктирной прямой показана зависимость изомерного сдвига  $^{119}\text{Sn}$  от состава твердых растворов  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Te}_2$ . Наклон этой прямой существенно меньше, чем для  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$  и соответствует  $B = 0.32 \text{ mm/s}$ . Такое значение  $B$  явно противоречит ионной модели. Видно, что экстраполяция прямой к  $y/(1+y) = 0.5$  не дает изомерного сдвига  $\text{Sn}^{2+}$  в  $\text{SnTe}$ . С другой стороны, значение  $B$  хорошо совпадает с оценкой, сделанной выше для зонной модели. Различие электронных структур  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$  и  $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Te}_2$  требует дальнейшего изучения и может быть связано с разницей в размерах ионов  $\text{Se}^{2-}$  и  $\text{Te}^{2-}$ . Укажем при этом, что селен образует соединения как с двух-, так и с четырехвалентным оловом ( $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnSe}_2$ ), а теллур только с двухвалентным оловом ( $\text{SnTe}$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16957а).

#### Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП **30**, 5, (1996).
- [2] D.C. Johnston, H. Adrian. J. Phys. Chem. Sol. **38**, 355 (1977).
- [3] В.С. Любимов, А.К. Мартынюк, Б.Г. Земсков, Ю.В. Пермяков, А.А. Артемова, Н.С. Заугольникова. СФХТ **4**, 2246 (1991).
- [4] В.А. Брюханов, Н.Н. Делягин, В.С. Шпинель. ЖЭТФ **47**, 2085 (1964).