

- [1] Larach S., Shrader R. E., Stoker C. F. — Phys. Rev., 1957, v. 108, N 3, p. 587—589.
 [2] Симашкевич А. В., Сушкевич К. Д. — Изв. АН МССР, серия физ.-тех. и мат. наук, 1983, № 2, с. 47—49.
 [3] Reznitsky A., Permogorov S., Verbin S., Naumov A., Korostelin Yu., Novozhilov V., Prokov'ev S. — Sol. St. Commun., 1984, v. 52, N 1, p. 13—16.
 [4] Baltramiejunas R., Kuokstis E., Zukauskas A. — Sol. St. Commun., 1982, v. 44, N 6, p. 955—957.
 [5] Наумов А. Ю., Пермогоров С. А., Попова Т. Б., Резницкий А. Н., Жулай В. Я., Новожилов В. А., Спендфаров Н. Н. — ФТП, 1987, т. 21, в. 2, с. 350—353.
 [6] Вавилов В. С., Ву Зоан Мьен, Иванова Г. Н., Недеогло Д. Д., Чукичев М. В., Симашкевич А. В. — ФТТ, 1984, т. 26, в. 5, с. 1457—1462.
 [7] Акимова И. В. и др. — ФТТ, 1985, т. 27, в. 6, с. 1734—1741.
 [8] Пермогоров С. А., Резницкий А. Н., Вербин С. Ю. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1985, т. 49, в. 10, с. 2019—2025.
 [9] Ваксан Ю. Ф., Малущин Н. В., Сердюк В. В. — ЖПС, 1976, т. 25, в. 5, с. 832—835.
 [10] Bouley J. C., Blanconnier P., Herman A., Ged P., Henoc P., Noblanc J. P. — J. Appl. Phys., 1975, v. 46, N 8, p. 3549—3555.

Кипшиневский
государственный университет

Получено 14.10.1987
Принято к печати 20.10.1987

ФТП, том 22, вып. 5, 1988

К ВОПРОСУ О ДВУХЭЛЕКТРОННОМ ОБМЕНЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Pb(Sn)Se

Земсков Б. Г., Любимов В. С., Мартынюк А. Н., Артемова А. А.,
Пермяков Ю. В., Ионов С. П.

В настоящее время одно из центральных мест в исследовании процессов локализации и делокализации электронной плотности занимает проблема подвижности электронных пар малого радиуса (10^{-7} — 10^{-3} см). Выдвинутая впервые [1] в рамках концепции туннельных и туннельно-активационных химических связей [2] идея о возможности двухэлектронного переноса в кристаллах смешанно-валентных соединений в последующем была подвергнута подробному теоретическому анализу на основе различных модельных представлений [3]. В работе [4] на основе двухэлектронного обмена был объяснен фазовый переход кристаллов Cs_2SbCl_6 из неупорядоченной модификации в упорядоченную, а авторы [5] наблюдали двухэлектронную динамику между ионами Sn^{2+} и Sn^{4+} , входящими в состав твердого раствора $Pb_{96.3}Sn_{1.7}NaTiSe_{100}$. В ходе гамма-резонансных исследований этого твердого раствора было показано, что возрастание температуры от 80 до 295 К приводит к уширению и сближению на ~ 1 мм/с линий мессбауэровского поглощения, соответствующих состояниям Sn^{2+} и Sn^{4+} .

В настоящей работе сообщаются результаты впервые проведенных мессбауэровских измерений на образцах $Pb_{96.3}Sn_{1.7}NaTiSe_{100}$ в диапазоне температур 4 — 373 К, а также излагается метод определения характерного времени релаксации электронов и его изменения с температурой. Определена энергия активации этого процесса. Образцы для исследований были получены методом сплавления исходного компонента в вакуумированных кварцевых ампулах [6]. Для синтеза использовался изотоп ^{119}Sn . Синтезированные образцы подвергались длительному двухступенчатому отжигу. Для мессбауэровских измерений использовался гамма-резонансный спектрометр с лазерным интерферометром и источником в матрице $CaSnO_3$ активностью $9 \cdot 10^7$ Бк и собственной шириной спектральной линии 0.38 мм/с. Для поддержания и регулирования температуры образца использовался автоматизированный криогенный комплекс. Для уменьшения погрешностей, связанных с влиянием геометрических факторов на вид спектра, использовалась схема с движущимся поглотителем, толщина которого составляла 0.23 мг/см² по ^{119}Sn .

Анализ мессбауэровских спектров образцов $\text{Pb}_{96,3}\text{Sn}_{1,7}\text{NaTlSe}_{100}$, полученных при различных температурах, показывает, что повышение температуры приводит к уширению и сближению линий Sn^{2+} и Sn^{4+} в согласии с [5]. Так как в спектре отсутствуют дополнительные линии, нет оснований предполагать существование долгоживущих ($\tau > \tau_{110\text{Sn}}$) промежуточных или метастабильных состояний. По этой причине при дальнейшем анализе мессбауэровских спектров учитывалось существование только двух состояний атомов олова — Sn^{2+} и Sn^{4+} . Наличие парноэлектронного обмена между этими состояниями может привести к уширению и смещению линий поглощения в спектрах вследствие, во-первых, возрастания скорости обмена, во-вторых, возникновения градиента электрического поля на ядре, в-третьих, появления магнитных полей на ядре, если процесс идет через не скомпенсированные по спину состояния.

В общем случае без детализации конкретных процессов функция отклика G_i ($i = A, B$) системы с учетом конечного времени жизни состояний A и B (τ_i) удовлетворяет системе уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dG_A}{dt} + \alpha_A G_A &= -iI_{0A} + \tau_B^{-1} G_B - \tau_A^{-1} G_A, \\ \frac{dG_B}{dt} + \alpha_B G_B &= -iI_{0B} + \tau_A^{-1} G_A - \tau_B^{-1} G_B \end{aligned} \quad (1)$$

в приближении лоренцевской формы линии для индивидуальных компонент поглощения ($\tau_i \rightarrow \infty$). Здесь $\alpha_i = \Gamma_i - i(\omega_i - \omega)$; $I_{0i} = I_i \Gamma_i$; ω_i , ω_i — резонансные частоты; I_i — амплитуда пика; Γ_i — ширина линии, определяемая всеми другими процессами, за исключением переноса. Форма линии $\varphi(\omega)$ определяется мнимой частью $G = G_A + G_B$ в условиях стационарности ($dG_i/dt = 0$):

$$\varphi(\omega) = -\frac{AC + BD}{C^2 + D^2}, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} A &= I_A(\Gamma_B + \tau_B^{-1} + \tau_A^{-1}) + I_B(\Gamma_A + \tau_B^{-1} + \tau_A^{-1}), \quad B = I_A(\omega_B - \omega) + I_B(\omega_A - \omega), \\ C &= (\Gamma_A + \tau_A^{-1})(\Gamma_B + \tau_B^{-1}) - (\omega_A - \omega)(\omega_B - \omega) - \tau_A^{-1}\tau_B^{-1}, \\ D &= (\omega_A - \omega)(\Gamma_B + \tau_B^{-1}) + (\omega_B - \omega)(\Gamma_A + \tau_A^{-1}). \end{aligned} \quad (3)$$

Обработка спектров проводилась методом наименьших квадратов с формой линии (2) с дополнительным учетом геометрического фактора и фона, которые включались в процесс оптимизации функционала методом наименьших квадратов при каждой температуре. Из анализа кривых поглощения следует, что статистики мессбауэровского эксперимента достаточно для определения только

Разложение мессбауэровских спектров $\text{Pb}_{96,3}\text{Sn}_{1,7}\text{NaTlSe}_{100}$ на лоренцевские кривые с учетом τ

T, K	$\delta_{\text{Sn}^{2+}}$	$\delta_{\text{Sn}^{4+}}$	τ, c	T, K	$\delta_{\text{Sn}^{2+}}$	$\delta_{\text{Sn}^{4+}}$	τ, c
4.4	3.71 (0.01)	1.62 (0.01)	$7.8 \cdot 10^{-4}$	170	3.46 (0.01)	1.74 (0.03)	$7.6 \cdot 10^{-7}$
78	3.63 (0.01)	1.63 (0.01)	$7.0 \cdot 10^{-5}$	190	3.44 (0.02)	1.69 (0.04)	$4.1 \cdot 10^{-7}$
100	3.60 (0.005)	1.62 (0.01)	$6.8 \cdot 10^{-5}$	230	3.38 (0.01)	1.73 (0.08)	$3.5 \cdot 10^{-7}$
130	3.53 (0.005)	1.69 (0.01)	$3.9 \cdot 10^{-5}$	300	3.39 (0.02)	1.77 (0.07)	$2.3 \cdot 10^{-7}$
150	3.49 (0.02)	1.71 (0.02)	$1.4 \cdot 10^{-6}$	343	3.21 (0.05)	1.69 (0.09)	$2.6 \cdot 10^{-7}$
160	3.41 (0.02)	1.80 (0.03)	$1.5 \cdot 10^{-6}$	373	3.33 (0.09)	2.10 (0.12)	$2.5 \cdot 10^{-7}$

Примечание. δ — изомерный сдвиг (в мм/с). В скобках указана погрешность измерений.

9 из 10 экспериментальных параметров с учетом фона и геометрического фактора. В связи с этим было введено дополнительное предположение о равенстве τ_A и τ_B . В таблице приведены результаты разложения ЯГР спектров, из которых следует, что при низких температурах двухэлектронная релаксация практически не влияет на параметры мессбауэровских спектров исследуемых образцов.

С повышением температуры скорость релаксационного процесса возрастает на 3 порядка, но даже при $T=373$ К время перехода на порядок больше характерного времени жизни возбужденного состояния ядра ^{119}Sn . Аппроксимация $\tau(T)$ экспоненциальной функцией дает величину энергии активации релаксационного процесса пары электронов, равную 0.05 эВ. Учитывая малую концентрацию атомов олова, можно исключить прямой обмен $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}$. Наиболее вероятен перенос пары электронов при участии данных состояний вследствие гибридизации волновых функций локального центра с блоховскими состояниями решетки, в пользу чего свидетельствует низкая температура активации. Однако мессбауэровские измерения не позволяют дать однозначный ответ на вопрос, является ли перенос пары синхронным процессом или же идет через последовательность короткоживущих (в шкале времени ЯГР) возбужденных состояний [7]. Подробный анализ этого вопроса будет дан в последующих публикациях.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ионов С. П., Ионова Г. В., Любимов В. С., Александров А. Ю. — Письма ЖЭТФ, 1970, т. 12, в. 11, с. 544—547.
- [2] Ионова Г. В., Ионов С. П. — ДАН СССР, 1973, т. 208, в. 1, с. 128—130.
- [3] Любимов В. С., Манакова Л. А., Ионов С. П., Семин Г. К. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, в. 6, с. 1316—1340.
- [4] Земсков Б. Г., Ионов С. П., Пермяков Ю. В., Заугольникова Н. С., Артемова А. А. — ДАН СССР, 1983, т. 272, в. 4, с. 895—898.
- [5] Насрединов Ф. С., Прокофьева Л. В., Серегин П. П. — ЖЭТФ, 1984, т. 87, в. 3, с. 951—959.
- [6] Прокофьева Л. В., Виноградова М. Н., Зарубо С. В. — ФТП, 1980, т. 14, в. 11, с. 2201—2204.
- [7] Прокофьева Л. В., Гуриева Е. А., Гарцман К. Г. и др. Влияние примесей различной химической природы на энергетический спектр носителей селенида свинца. М., 1986. 60 с.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических измерений
Менделеево

Получено 12.05.1987
Принято к печати 23.10.1987

ФТП, том 22, вып. 5, 1988

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МДП СТРУКТУР НА ОСНОВЕ CdS И ЛЕНГМЮРОВСКОЙ ПЛЕНКИ

Веденев С. И., Георгобиани А. Н., Левит А. Д., Рамбиди Н. Г.,
Тодуа П. А., Шестакова Е. Ф., Эльтазаров Б. Т.

Метод Ленгмюра—Блодже [1], позволяющий программируемо создавать при комнатной температуре на поверхности полупроводника контролируемые по толщине однородные моно- и мультимолекулярные слои органических поверхностно-активных веществ, открывает новые возможности для создания эффективных инжекционных источников света на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Исходные монокристаллы сульфида кадмия с $\rho \approx 0.5$ Ом·см выращены по модифицированному методу Маркова—Давыдова [2] в атмосфере гелия при существенном избытке кадмия в составе компонентов пара над растущим кристаллом. В качестве поверхностно-активного вещества использовалась стеа-