МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЕ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА

На правах рукописи
УДК 621. 315. 592

БОБОХУЖАЕВ КУДРАТ УМАРОВИЧ

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

01.04.10 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени доктора философии (PhD) по физика-математическим наукам

Научный руководитель: **Зайнобиддинов С.**

д.ф.м.н., академик

Андижан – 2018

О Г Л А В Л Е Н И Е

Основные условные обозначения и сокращения……..... 5
ВВЕДЕНИЕ…….. 6

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ……... 13
§1.1. Основные свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников.....…….....…….. 13
§1.2. Изучение зарядовых состояний олова в кристаллических халькогенидных полупроводниках.....…… 20
§1.3. Изучение зарядовых состояние олова в стеклообразных халькогенидных полупроводниках..……. 23
Постановка задачи.....……. 26

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ СОСТАВА МЕТОДОМ РФА……... 28
§2.1. Получения образцов сплавы стеклообразные селениды мышьяка и халькогенидного свинца.....……..…….. 28
§2.2. Методика эксперимента РФА.....……...……...……..... 30
§2.3. Определение количественного состава исследуемых образцов и их однородность..... 32
§2.4. Определение концентрации олова в халькогенидах свинца..... 52
Выводы ко второй главе..... 54

ГЛАВА 3. ОБМЕН ЭЛЕКТРОНАМИ МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В ХАЛЬКОГЕНИДАХ СТЕКЛАХ 55
§3.1. Основы Мессбауэровского эксперимента 55
§3.2. Основные параметры Мессбауэровского эксперимента..... 59
§3.3. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия 62
§3.4. Обмен электронами между U^- −дефектами олова в халькогенидных стеклах 64
Выводы к третьей главе…….. 76

ГЛАВА 4. ОБМЕН ЭЛЕКТРОНАМИ МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В ХАЛЬКОГЕНИДАХ СВИНЦА..... 77
§4.1. Обмен электронами между U^- −дефектами олова в сульфиде свинца..... 77
§4.1.1. ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнским ядром ^{119mm}Sn..... 77
§4.1.2. ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнским ядром ^{119}Sb..... 84
§4.2. Обмен электронами между U^- −дефектами олова в селениде свинца..... 86
§4.2.1. ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119mm}Sn..... 86
§4.2.2. ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119}Sb..... 91

§4.3. Обмен электронами между U^- −дефектами олова в твердых растворах $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS_zSe_1$…… 93
Выводы к четвертой главе…….. 103

ЗАКЛЮЧЕНИЕ……...…….…… 107
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ…… 110
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ……..... 112

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ:

E_g – ширина запрещённой зоны полупроводника

E_1 и E_2 – энергии активации для первого и второго электрона

μ – уровень Ферми

E_o-энергия изомерного перехода

c-скорость света в вакууме

E_o – энергия гамма-квантов

M – масса ядра испускающего (или поглощающего) γ-квант

$g(\nu)$ – спектральная плотность колебаний мессбауэровского атома в кристаллической решетке

h – постоянная Планка

k – постоянная Больцмана

G_o – естественная ширина спектральной линии

τ_o – время жизни мессбауэровского уровня

I_g – спин основного состояния

I_e – спин возбужденного состояния

Q_g – квадрупольный момент основного состояния

Q_e – квадрупольный момент возбужденного состояния.

U_{zz} – главная компонента тензора (ГЭП) на ядре

η – параметр асимметрии тензора ГЭП

υ_o – частота γ–квантов, испускаемых источником

υ – частота γ–квантов, воспринимаемая приемником

M – масса изомера

θ – температура Дебая

$F\left(\frac{T}{\theta}\right)$ – функция Дебая

ΔT – разность температур источника и поглотителя

$\Delta\theta$ – разность дебаевских температур источника и поглотителя

ХСП – халькогенидный стеклообразный полупроводник

МС– мессбауэровская спектроскопия

ЭМС – эмиссионная мессбауэровская спектроскопия

АМС – абсорбционная мессбауэровская спектроскопия

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и востребованность темы диссертации. В бурно развивающемся направлении физики полупроводников сегодня одной из перспективных областей является создание приборов на основе полупроводниковых материалов и разработка современных неразрушающих экспрессных методик определения количественного состава этих материалов. В этом аспекте Мессбауэровское исследование электронного обмена между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках является одной из важнейших задач.

На сегодняшний день в мире большое внимание обращается на физические процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, в том числе важнейшими задачами являются реализации целевых научных исследований по: разработке технологии получения кристаллов $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$, $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ легированных оловом; реализация неразрушающих методов определения количественного состава кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводников с использованием рентгенофлуоресцентного анализа и усовершенствование; изучение микроскопических параметров примесных двухэлектронных центров олова в халькогенидах свинца.

В нашей стране получены заметные результаты в приоритетных направлениях науки, в том числе, по «Развитию использования источников возобновляемой энергии», в исследованиях кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках. В стратегии действий дальнейшего развития Республики Узбекистан уделено особое внимание развитию научных исследований и инновационной деятельности, задачам создания эффективных механизмов внедрения в практику научных и инновационных достижений, в том числе исследование халькогенидных стеклообразных полупроводников и на их основе создаются новые материалы для различных областей электроники.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-1442 «О приоритетных направлениях развития индустрии Республики Узбекистан на 2011-2015 гг.» от 15 декабря 2015 года, №УП-4947 «О мерах по дальнейшей реализации Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» от 7 февраля 2017 года и №ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организаций, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Данная исследовательская работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий: «III. Развитие использования источников возобновляемой энергии».

Степень изученности проблемы. Халькогенидные стеклообразные полупроводники, в частности, халькогениды свинца, легированные оловом, в последние годы по-прежнему являются предметом многочисленных исследований.

Впервые Л.В.Прокофьев и его сотрудники для твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xS$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$, легированных натрием, получили зависимость концентрации носителей тока от содержания олова и при этом обнаружили изменение кинетических свойств дырок. Такие подобные свойства были исследованы С.А.Немовым и Ю.И.Равичем, примесь таллия А.И. Арташкиным и другими, примесь ваннадия В.М.Мастеровым и Ф.С. Насреддиновым, примесь олова в халькогенидах свинца и теллура.

Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических исследований, вопрос, связанный с аномальным поведением примесей в полупроводниках, остаётся нерешённым. В первую очередь, это связано с

тем, что прямых методов исследования примесных атомов в полупроводниках (т.е. методов, позволяющих определять зарядовое состояние примесных атомов, их положение в матрице, симметрию их локального окружения) не много, а их возможности в применении к стеклообразным полупроводникам ограничены.

В своих исследованиях для определения зарядовых состояний, то есть валентности атомов A.J.F.Boyle, C.Hohenemser и R.M.Housley применили Мессбауэровскую спектроскопию.

До сегодняшнего дня, учеными Санкт-Петербурга (Россия) под руководством Г.А.Бордовского и профессором П.П.Серегиным изучены ряд свойств зарядовых состояний примесных атомов в халькогенидных полупроводниках методом Мессбауэровской спектроскопии.

Однако, несмотря на многочисленные работы до конца не объяснено необыкновенное поведение олова в различных температурах в одном образце, электронный обмен между состояниями и между нейтральными и двукратно ионизованными U^{-}– центрами олова, отсутствие промежуточного зарядового состояния в больших температурных интервалах в олово-содержащих халькогенидных стеклообразных полупроводниках.

Связь темы диссертационного исследования с тематическими планами научно-исследовательских работ высшего образовательного

учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках проектов Национального университета Узбекистана и Российского государственного педагогического университета по темам: №01201058815 «Идентификация двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией в стеклообразных халькогенидных полупроводниках» (2011-2014 гг.), №01201255226 «Исследование природы электрической и оптической активности двухэлектронных точечных дефектов в наноструктурах и структурно-неупорядоченных полупроводниках (стеклообразные материалы, аморфные пленки)» (2012-2015 гг.).

Целью исследования является Мессбауэровское иследование процессов электронного обмена между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках.

Задачи исследования:

получение образцов $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$, $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$, проведение исследований и определение их количественного состава методом РФА;

изучение мессбауэровских спектров халькогенидных стеклообразных полупроводников;

определение энергии активации и процессов обмена электронами между $U^- -$дефектами, образованными примесью олова в образцах $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и PbSe с помощью метода эмиссионной мессбауэровской спектроскопии;

установление механизмов протекания процесса обмена электронами между $U^- -$дефектами, образованными примесью олова $As_{1-x}S, As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}Se_x$ методом эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изомере ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ и ^{119}Sb.

Объектом исследования являются халькогенидные стеклообразные полупроводники $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$.

Предметом исследования являются процессы обмена электронами между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использованы методы рентгенофлуоресцентного анализа, абсорбционной и эмиссионной мессбауэровской спектроскопии.

Научная новизна исследования:

впервые определен состав стеклообразных сплавов $As_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ ($As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$) и твердых растворов рентгенофлуоресцентным методом возбуждения флуоресценции, либо тормозным рентгеновским

излучением, по параметрам *x*, *y* и *z* в поверхностном слое глубиной от 0.1 мм (при использовании тормозного рентгеновского возбуждения) до 0.1 мкм (при возбуждении электронами);

впервые методом ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ и ^{119}Sb определен процесс обмена электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорных $U^- -$дефектов, образованных примесью олова в вырожденных и невырожденных кристаллических халькогенидных свинцах и стеклообразных сплавах на основе $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ и образцах твердых растворов (A = Na, Tl, x = 0.01÷0.02 и 0.005) в области температур 80 ÷ 900 К;

показано, что с повышением температуры в Мессбауэровских спектрах, отвечающие состояния Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} линии сближаются, а отсутствие линии отвечающей состояния Sn_6^{3+} указывает, что процесс обмена электронами между состояниями происходит за счет переноса одновременно двух электронов;

установлено, что в рамках модели обмена электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорного $U^- -$центра, образованного оловом, объяснены зависимости центрального сдвига Мессбауэровских спектров Sn соединений $Pb_{1-x}Sn_xS_{1-x}Se_z$ от состава;

для стеклообразных сплавов Ge_2S_3, Ge_3Se_3 и As_2S_3, As_2Se_3, образованных примесью олова, амфотерные $U^- -$дефекты, вплоть до температуры 480 К, не обнаружен обмен электронов между состояниями Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+}, что объясняется нахождением центров двухвалентного и четырехвалентного олова в различных координационных состояниях.

Практические результаты исследования состоят из следущих:

установленные методы определения состава полупроводников рентгенофлуоресцентным анализом с возбуждением флуоресценции или тормозным рентгеновским излучением, или же моноэнергетическими

электронами могут быть использованы в технологии получения полупроводниковых материалов с заданным составом и комплексом электрооптических свойств;

Достоверность результатов исследования обеспечена использованием таких современных экспериментальных методик, как ЭМС, АМС, ФЭС и РФА, а также применением обработки экспериментальных данных с использованием стандартных программ. Особое внимание обращалось на воспроизводимость результатов измерений и сопоставление оригинальных результатов исследования автора с данными, имеющимися в научной литературе. Интерпретация полученных экспериментальных данных проводилась в рамках современных представлений о природе примесных состояний в ХСП.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что результаты, полученные при исследовании процесса обмена электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорных U^- – дефектов Pbs и PbSe, имеют важное значение для развития теории U^- – дефектов в полупроводниках, а также являются конкретным доказательством наличия таких центров в халькогенидных полупроводниках и демонстрируют возможность привлечения модели U^- – дефектов для объяснения электрооптических свойств указанных материалов.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что они имеют значение для разработки теории переноса носителей в легированных стеклообразных полупроводниках, а также для создания технологии получения ХСП с заданным комплексом свойств.

Внедрение результатов исследования. На основе мессбауэровского исследования процессов электронного обмена между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках показаны:

новый механизм электронного обмена между зарядовыми состояниями и их энергией активации, и результаты применены при выполнении проекта «Исследования фазовых превращений в электронных подсистемах неупорядоченных полупроводников (стеклообразные материалы, аморфные плёнки, наноструктуры, поверхность кристаллов)» для установления происхождения обмена электронами между состояниями за счёт переноса одновременно двух электронов (Справка РГПУ им. А.И.Герцена г. Санкт-Петербург от 26 февраля 2018 года). Использование научных результатов позволило определить энергию активации процессов двухэлектронного обмена двумя электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорного U^- – дефектов образованного примесью олова PbS и PbSe;

метод рентгенофлуоресцентного анализа использован ЗАО Российской Федерации «КОМИТА» для определения состава кристаллических и стеклообразных сплавов (Справка ЗАО «КОМИТА» от 21 февраля 2018 года). Использование научных результатов позволило выбрать кристаллические и стеклообразные материалы с расширенным температурным диапазоном.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 6 международных и 1 республиканской научно-практической конференциях.

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликованы 13 нуачных работ, из них 5 статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Текст диссертации изложен на 121 страницах.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В данной главе рассмотрены основные свойства и зарядовые состояния дефектов в кристалических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках и проиллюстрированы возможности мессбауэровской спектроскопии для исследования примесных атомов в халькогенидных стеклообразных и кристаллических полупроводниках. На основе имеющихся теоретических и экспериментальных данных сформулирована постановка задачи.

§1.1. Основные свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) – это стекла халькогенов с элементами IV и V групп. Для халькогенидных стекол характерна возможность смешивания химических элементов в широких пределах, и именно это позволяет получать материалы с заданным комплексом свойств [1; С. 325. 2; С.192. 3; С 499. 4; С.297. 5; С. 279. 6; С. 485. 7; С. 558. 8; С. 953-955. 9; С. 1293-1296. 10; С. 1504-1507]. ХСП отличается следующими фундаментальными свойствами:

1. Независимость электрических свойств от примесей («нелегируемость» аморфных полупроводников) была открыта Коломийцем с сотрудниками [11; С. 22-25]. Мотт [12; С. 662] и Губанов [13; С.40] предположили, что в стеклах реализуются высшие валентности примесей и такой атом должен быть электрически неактивным (модель Губанова-Мотта (ГМ)).

2. Закрепление уровня Ферми (УФ, μ) вблизи середины запрещенной зоны $E_g / 2$, где E_g – ширина запрещенной зоны (это свойство эквивалентно принципу «нелегируемости» поскольку, если УФ закреплен, то «легирование» невозможно) [14; С. 419].

3. Халькогенидные стекла не содержат парамагнитных центров (по крайней мере, их концентрация < 10^{15} см$^{-3}$).

Согласно рентгеноструктурным данным локальная структура стехиометрических стекол близка к структуре этих соединений в кристаллическом состоянии и поэтому предполагается, что правомерно использовать понятие плотности состояний $N(E)$ для ХСП. Модели дефектов, порождающих состояния в запрещенной зоне стекол, были развиты феноменологически и они создавались для объяснения указанных фундаментальных свойств этих материалов.

Мотт [12; С. 662] считал, что аморфизация приводит к образованию «хвостов локализованных состояний», при этом вводилась граница, разделяющая делокализованные и локализованные состояний. На основе этих представлений было предложено две основные моделей зонной структуры ХСП (рис. 1.1).

Согласно модели Коэна – Фрицше – Овшинского (КФО) [15; С. 1065] мощные хвосты плотности состояний распространяются на всю запрещенную зону и в результате перекрытия хвостов возникают заполненные состояния в хвосте зоны проводимости (они заряжены отрицательно), и пустые состояния в валентной зоне (положительно) – это и приводит к закреплению μ вблизи $E_g / 2$ (рис. 1.1. *а*). На этой схеме E_v и E_c – края зон по подвижности). Однако эта модель не объясняет прозрачность халькогенидных стекол при декларируемой высокой концентрация дефектов.

Согласно модели Дэвиса – Мота (ДМ) [12; С. 662] хвосты локализованных состояний распространяются в запрещенную зону до 0.3 эВ, области локализованных и делокализованных состояний разделяются порогами подвижности, а вблизи $E_g / 2$ есть зона компенсированных уровней, в которой закреплен УФ (Рис. 1.1. *б*).

Модель Маршалла-Оуэна-Мотта (МОМ) [7; С.558] учитывает межэлектронное взаимодействие на одном центре (рис. 1.1. *б. в.*) Считается, что на точечном дефекте типа оборванной связи имеется один электрон, который можно забросить в зону проводимости, причем энергия такого состояния находится в области $E_g / 2$ (т.е. оборванная связь рассматривается в качестве глубокого донора и этот уровень E_d обозначен на рис. 1.1. *б. в* . Этот центр может захватить второй

электрон, однако его уровень энергии E_a с учетом кулоновского отталкивания U_c должен лежать на одноэлектронной диаграмме выше уровня E_d на величину U_c,, причем процесс захвата второго электрона рассматривается эмиссия дырки с акцепторного уровня E_a.

Однако согласно данным люминесценции, фотопроводимости и дрейфовой подвижности [1; С. 325. 7; С.558. 12; С. 662. 14; С. 419] плотность состояний в аморфных полупроводниках не убывает монотонно, а проходит через ряд максимумов (рис. 1.1. *г*).

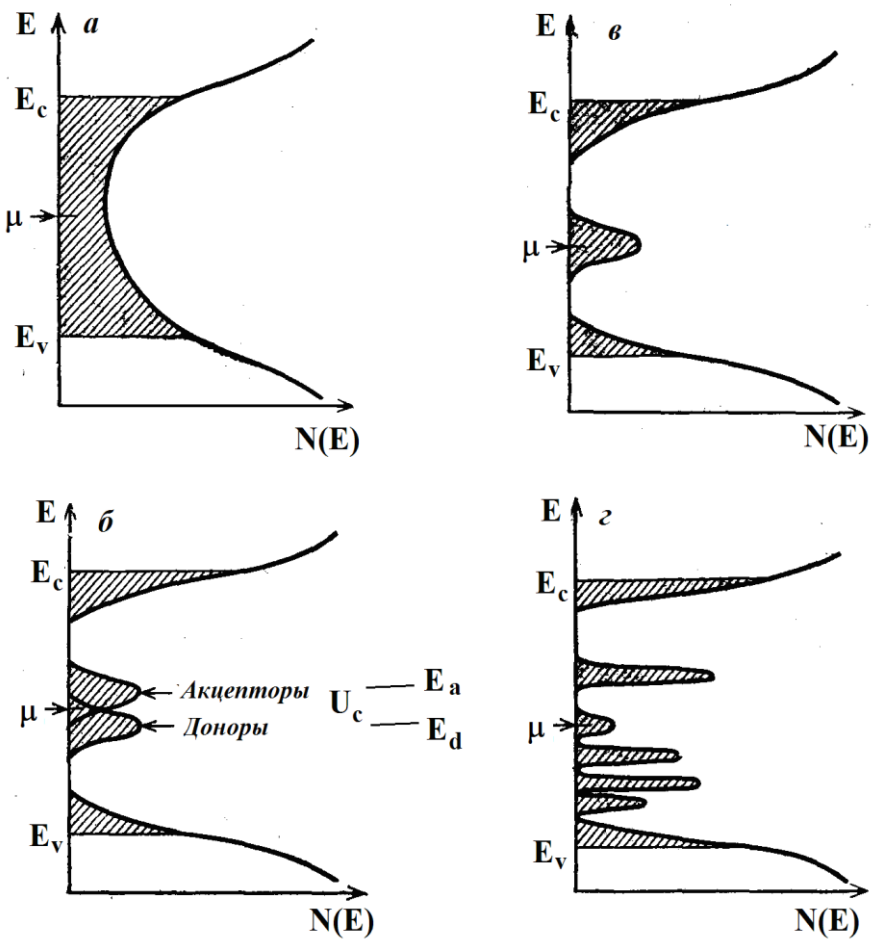
Андерсон [8; С. 953-955] предположил, что два электрона атома халькогена с противоположными спинами притягиваются друг к другу, а кулоновское отталкивание электронов на атомном центре компенсируется отрицательной энергией электрон-фононного взаимодействия. Такой дефект способен образовать в запрещенной зоне полупроводника два уровня E_1 и E_2, разделенных корреляционной энергией

$$U^- = E_2 - E_1 < 0 \qquad (1.1)$$

(где E_1 и E_2 − энергии ионизации первого и второго электрона), называется двухэлектронным центром с отрицательной корреляционной энергией» (U^- – центром).

Двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией – это точечные дефекты атомной структуры твердого тела, которые при изменении уровня Ферми могут отдавать (принимать) два электрона. [1; С. 325. 2; С.192. 3; С 499. 4; С.297. 5; С. 279. 6; С. 485. 7; С. 558.]. Если эти дефекты образованы атомами основного материала, то они носят название U^- – центров, а если они образованы примесными атомами, то они называются U^- – дефектами.

Стрит и Мотт [9; С. 1293-1296] и Кастнер с сотрудниками [10; С.1504-1507] использовали представления Андерсона [8; С. 953-955] для описания собственных U^- – центров в аморфном селене (т.е. U^- – центров, образованными атомами селена). Установлено, что локальное координационное число



E_v и E_c – края зон подвижности, μ – уровень Ферми, E_a и E_d – акцепторный и донорный уровни соответственно, U_c – энергия кулоновского отталкивания

а – модель КФО [15; С. 1065]; *б* – модель ДМ [11; С. 22-25]; *в* – модель ДМ [11; С. 22-25]; *г* – «реальное» стекло [7; С.558]

Рис. 1.1. Модели плотности состояний N(E) в аморфных полупроводниках

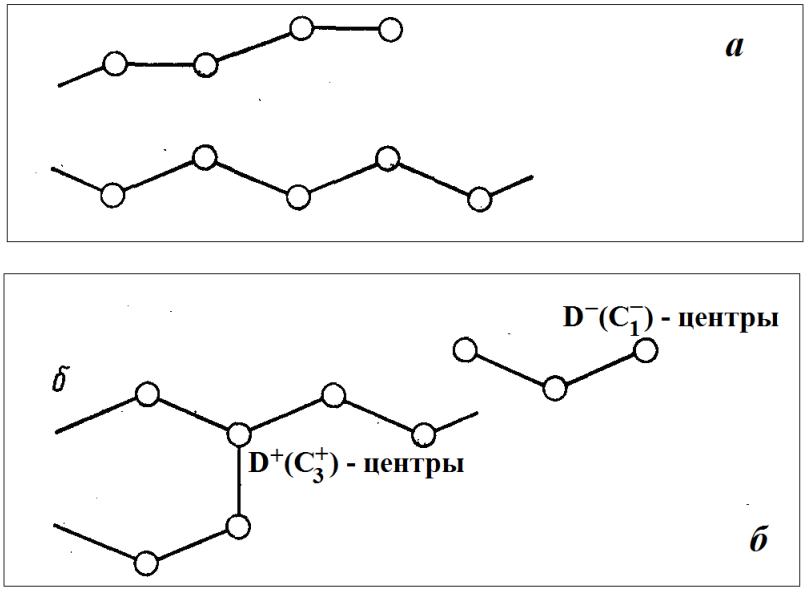
атомов селена $z = 2$, однако возможно с выделением энергии образование атомов селена с $z = 3$ и $z = 1$ (Рис. 1.2) [7; С, 558]. Эти дефекты Стрит и Мотт [9; С.1293-1296] называют D^- и D^+ центрами.

На рис. 1.3. показана конфигурационная энергетическая диаграмма оптических и тепловых переходов, предложенная Стритом и Мотом [9; С.1293-1296].

Однако долгое время проблема обнаружения U^- – центров и U^- – дефектов в ХСП прямыми методами (т.е. методами, позволяющими определять зарядовое (валентное) состояние центра и локальную симметрию его окружения) оставалась нерешенной. Это объясняется тем, что основные результаты по обнаружению U^- – центров в ХСП были получены с использованием различных методик электронного парамагнитного резонанса и фото-ЭПР [16; С.543-547, 17; С.163-189, 18; С.203-223], но именно представления о существовании U^- – центров были выдвинуты Андерсоном для объяснения отсутствия спектров ЭПР в халькогенидных стеклах.

Поэтому актуальной задачей являлось привлечение для исследований подобного рода экспериментальных методов, позволяющих получать информацию об электронной структуре дефектов в твердых телах, причем возможности таких методик не должны зависеть от наличия (или отсутствия) дальнего порядка и кристаллохимической сложности материала. В работах [1; С.325. 2; С.192. 3; С.499. 4; С. 297. 5; С. 279] было показано, что эффективным методом обнаружения U^- – центров и U^- – дефектов в ХСП, позволяющим определять зарядовые (валентные) состояния центров и локальную симметрию их окружения, является мессбауэровская спектроскопия (МС). В этом случае обнаруживаются «мессбауэровские», т.е. U^- – дефекты, образованные мессбауэровским изотопом.

Таким образом, для обнаружения в ХСП U^- – дефектов используются величины изомерного сдвига и постоянной квадрупольного взаимодействия мессбауэровского спектра изотопа, кандидата на роль U^- – дефекта [19;



а – идеальное стекло; *б* – пара с переменной валентностью в стекле [7; С.558]

Рис. 1.2. Дефекты в структурной сетке стеклообразного (аморфного) селена

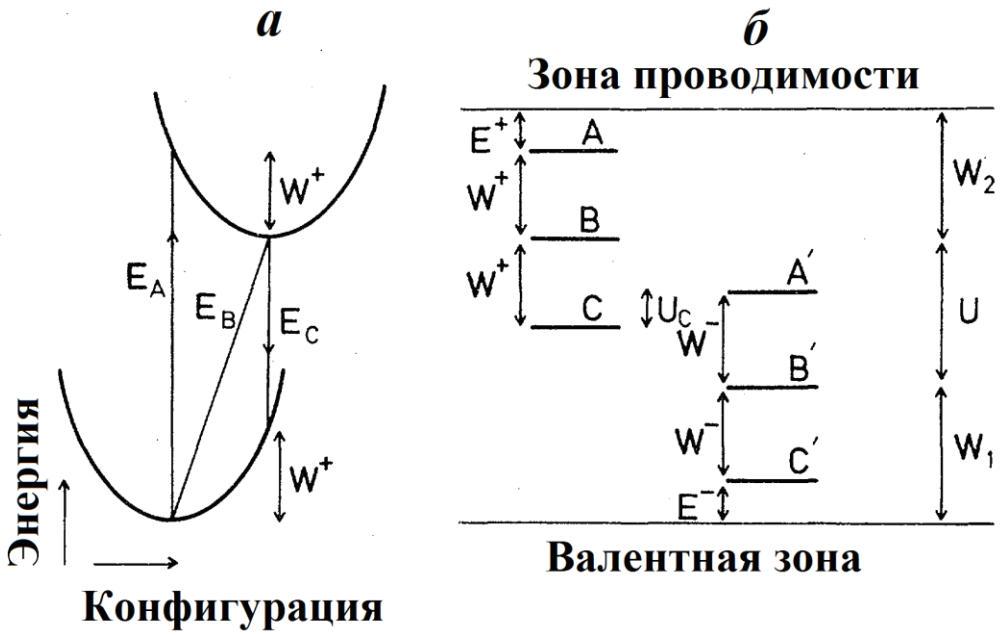


Рис. 1.3. (*а*) Конфигурационно-координационная диаграмма для однократно заселенной разорванной связи и (*б*) диаграмма комбинации энергетических уровней для однократно и двукратно заселенной разорванной связи в структурной сетке стеклообразного (аморфного) селена [9; С.1293-1296]

С.440-448. 20; С. 162] и идентификация мессбауэровских U^- – центров осуществляется, как и в работах [1; С.325. 2; С.192. 3; С.499. 4; С. 297. 5; С. 279] и для исключения термической ионизации примесей мессбауэровские спектры измеряются при низких температурах;

измеряются спектры примесных атомов в стеклах с различным содержанием компонент и различным термическим режимом их получения (повышение содержания в стекле халькогенида приводит к возрастанию концентрации дефектов акцепторного типа N_a, а повышение температуры расплава и повышение скорости закалки – к возрастанию концентрации дефектов донорного типа N_d, причем в ХСП, как правило, $N_a >> N_d$ и $N_a >> N_{imp}$, где N_{imp} - концентрация исследуемой примеси);

для амфотерных U^- – центров спектры должны соответствовать двум зарядовым состояниям центра, различающимся на $2e^-$, заселенности состояний должны зависеть от состава стекла и режима его получения (как правило, должно преобладать состояние ионизованного донора, однако для стекол с биполярной проводимостью возможна стабилизация только состояния ионизованного акцептора), эти состояния должны иметь различную локальную симметрию и не должно присутствовать промежуточное зарядовое состояние;

при соблюдении условий $N_a >> N_d$ и $N_a >> N_{imp}$ для донорных (акцепторных) U^- – центров в спектре будет присутствовать только двукратно ионизованное состояние донорного центра (только нейтральное состояние акцепторного центра), отвечающее максимальной валентности примесного атома («модель Губанова-Мотта»), однако для стекол с биполярной проводимостью спектры должны соответствовать суперпозиции двух зарядовых состояний, различающимся на $2e^-$, эти состояния должны находится в одинаковых узлах стекла и не должно присутствовать промежуточное зарядовое состояние.

§1.2. Изучение зарядовых состояний олова в кристаллических халькогенидных полупроводниках

Халькогениды свинца PbX (PbS, PbSe, PbTe) кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке типа NaCl, постоянные решеток сведены в таблицы 1.1.

Таблица 1.1.

Физико-химические параметры халькогенидов свинца [21; С.240]

Параметры	**PbS**	**PbSe**	**PbTe**
Постоянная решетки a, Å (при 300 К)	5,94	6,12	6,46
Плотность d, г/см^3 (при 300 К)	7,6	8,3	8,2
Температура плавления $T_{пл}$, ^{o}К	1351	1338	1193
$E_{опт}$, эВ (при 300 К)	0,410	0,180	0,220
$E_{опт}$, эВ (при 77 К)	0,310	0,176	0,217
$E_{опт}$, эВ (при 4,2 К)	0,286	0,165	0,190
$dE_{опт}/dT$, эВ/К (77-300К)	$4\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-4}$
ε_o (при 300 К)	169	204	414
ε_o (при 77 К)	178-184	227	1300
ε_∞ (при 300 К)	17	24	33
ε_∞ (при 77 К)	18-40	24	33-35
Δ, эВ (при 0 К)	$\geq 0,3$	~ 0,3	0,17
$m^*_{n\parallel}/m_o$ (при 4,2 К)	0,105	0,070	0,240
$m^*_{n\perp}/m_o$ (при 4,2 К)	0,080	0,040	0,024
$m^*_{p\parallel}/m_o$ (при 4,2 К)	0,105	0,068	0,310
$m^*_{p\perp}/m_o$ (при 4,2 К)	0,075	0,034	0,022
n, см$^{-3}$ (при 300 К)	$2\cdot10^{15}$	$3\cdot10^{16}$	$1,5\cdot10^{16}$
μ_n , м^2/В.с (при 77 К)	~ 20 000	~ 30 000	~ 40 000
μ_p , м^2/В.с (при 77 К)	~ 20 000	~ 30 000	~ 40 000

Примечание: $E_{опт}$ – оптическая ширина запрещенной зоны, ε_o - статистическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ - высокочастотная диэлектрическая проницаемость, Δ - расстояние между основными и дополнительными максимумами валентной зоны, m^*_n/m_0 – относительная эффективная масса электронов при 4,2 К, m^*_p/m_0 – относительная эффективная масса дырок при 4,2 К, n – концентрация собственных носителей, μ_n – подвижность электронов, μ_p – подвижность дырок.

Эти материалы относятся к полярным полупроводникам и химическая связь в них является смешанной ионно-ковалентно-металлической [21; С.240]. Если считать, что связь является чисто ионной, то двухвалентный атом свинца отдает два 6р электрона на связь с атомами халькогена (и образует ион Pb^{2+}), а атомы халькогена принимают эти электроны и образуют

ионы X^{2-}. Считается, что ионность химической связи проявляется в значительной разнице между статической и высокочастотной диэлектричес-кими проницаемостями.

Кристаллические халькогениды свинца в последние годы по-прежнему являются предметом многочисленных исследований. Показано, что ширина запрещенной зоны нанокристаллического PbS составляет 0.83 ÷ 0.85 эВ, что значительно больше ширины запрещенной зоны монокристаллического PbS [22; С.1394-1400]. Однако большинство исследований относится к исследованиям примесных атомов: европия [23; С.891-896], ванадия [24; С.1591-1596], таллия [25; С.149-151. 26; С.740-742], индия [27; С.1948-1952] и галлия [28; С.149]. Остановимся на исследованиях примеси олова в халькогенидах свинца.

Впервые Л.В. Прокофьева с сотрудниками [30; С.2201-2204] для твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xS$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$, легированных натрием, получили зависимость концентрации носителей тока от содержания олова и при этом обнаружили изменение кинетических свойств дырок. В такие свойства было исследовано С.А.Немов и Ю.И.Равичом примесь таллия, А.И.Арташкин и другими примесь ваннадия, В.М.Мастеров и Ф.С. Насреддиновым примесь олова в халькогенидах свинца и телура. До сегоднешного дня учеными из С.Петербурга под руководства Г.А.Бордовским и профессором П.П.Серегином изучены ряд свойств зарядовых состояния примесных атомов в халькогенидных полупроводниках. До настоящего дня выполнено большое число работ с целью определения природы электрической активности примесных атомов олова в халькогенидах свинца методами измерения электропроводности, эффекта Холла, термоэдс и оптического поглощения [31; С.183-186]. Предполагается, что часть атомов олова при наличии решетки анионов с незаполненной валентной оболочкой переходит в состояние с более высокой валентностью и становится электрически активной примесью (донором), при этом образуются электронные локализованные состояния, энергетическое положение которых существенно зависит

от температуры. При увеличении концентрации олова примесные состояния расплываются в примесную зону и смещаются относительно запрещенного зазора в зависимости от состава твердого раствора и внешних условий.

Эти работы стимулировали появление большого числа мессбауэровских исследований на изотопе ^{119}Sn состояния примесных атомов олова в халькогенидах свинца [32; С.14-16. 68; С.1321-1322]. Установлено, что в сильно перекомпенсированных электронных образцах $Pb_{1-x}Sn_xS$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$ примесные атомы олова стабилизируются в состояниях Sn_6^{2+}, находящихся в узлах свинца, тогда как в сильно перекомпенсированных дырочных образцах $Pb_{1-x}Sn_xS$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$ олово стабилизируется в состояниях Sn_6^{4+}, также находя-щихся в узлах свинца. В частично компенсированных образцах олово при-сутствует в состояниях Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}, и в мессбауэровских спектрах отсутст-вует состояние Sn^{+3}.

Таким образом, было заключено, что олово в PbHal образует $U^- -$дефекты донорного типа, причем центры Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} представляют собой нейтральное и двукратно ионизованные состояния $U^- -$дефекта, образованного оловом [33; С.1414-11419. 34; С.1335-1337. 35; С.927-929]. Существенно, что энергетические уровни, образованные центрами олова, располагаются в запрещенной зоне сульфида свинца и на фоне валентной зоны селенида свинца [36; С.309-312. 37; С.669-672].

Однако остается нерешенной проблема существования обмена электронами (электронного обмена) между $U^- -$дефектами в полупроводниках, находящихся в различных зарядовых состояниях. Здесь следует отметить, что были сделаны попытки наблюдать электронный обмен между ионами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в халькогенидах свинца [38; С.20-22], однако из-за уменьшения коэффициента Мессбауэра с ростом температуры удалось исследовать этот процесс только в области температур < 300 K. В работе [39; С.1928-1933] для этих целей была предложена ЭМС с использованием резонансного детектора

и это позволило увеличить температуру измерения спектров вплоть до 1000 К.

§1.3. Изучение зарядовых состояний олова в стеклообразных халькогенидных полупроводниках

Халькогенидные стекла не содержат парамагнитных центров (по крайней мере, их концентрация < 10^{15} см$^{-3}$). Поэтому исследования таких зарядовых центров методом электронного парамагнитного резонанса не дают объективные результаты.

Первая попытка реализовать возможности мессбауэровской спектроскопии для исследования влияния аморфизации на симметрию локального окружения атомов в полупроводниках относилась к соединению As_2Te_3 (использовался эмиссионный вариант спектроскопии на изотопе ^{129}I [42; С.2699-2701. 43; С.213-218. 44; С.195206. 76; С. 706-711. 77; С.7-10]). При подобных исследованиях в качестве материнских изотопов возможно использование либо ^{129m}Te, либо ^{129}Te.

Этот вариант мессбауэровских исследований широко использовался при исследовании халькогенидных стекол, но в ранних мессбауэровских исследованиях ХСП {на изотопах ^{119}Sn, ^{121}Sb, ^{125}Te и ^{129}Te(^{129}I) в стеклообразных сплавах Ge-S, Ge-Se, Ge-Sn-Se, As-Se, Sn-As-Se, Ge-As-Se, Ge-Sn-As-Se, Sn-P-S, Sn-P-Se, Ge-As-Te [40; С.533-536], стеклообразных сплавах AgAsS, GeSbSe [41; С.162-172] и стеклообразных соединениях As_2X_3 (X = S, Se, Te) [42; С.2699-2701. 43; С.213-218. 44; С.195206], на изотопах ^{57}Co(^{57m}Fe) и ^{197}Pt(^{197}Au) в стеклооб-разных сплавах As-Se [45; С.1325-1329] и, наконец, на изотопах ^{57}Fe, ^{119}Sn и ^{125}Te в стеклообразных сплавах Ge-Te, Si-Te, Al-Te и Ga-Te [46; С.328-333]} отсутствовали данные о стабилизации U^- – дефектов [40; С.533-536. 41; С.162-172. 42; С.2699-2701. 43; С.213-218. 44; С.195206 45; С.1325-1329. 46; С.328-333. 47; С.2355-2359]. Авторы работ [48; С. 438-445. 49; С.1429-1433. 50; С.23-26. 51; С.645-649. 52; С.650-654. 53; С. 5-9. 54; С.721-724. 55; С. 1815-1819. 56; С. 1353-1356. 57; С. 3459-3463. 58; С.1232-1236. 59; С. 709-714. 60; С.468-474. 61; С. 183-186. 62; С.333-341. 63; С.1974-

1978.] (см. также [64; С.18-28. 65; С. 2516-2520]) обнаружили такие центры, образованные примесными атомами олова в ХСП). Методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn было показано, что при T < 300 K в халькогенидных стеклах Ge–Sn–As–Se примесные атомы Sn организуют собственные структурные группировки трех координированного двухвалентного Sn_3^{2+} и шести координированного четырехвалентного Sn_6^{4+} олова, причем заселенности состояний Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+} зависят от состава стекол (в стеклах Ge–Sn–As–Se, содержащих избыток халькогена, олово присутствует только в состоянии Sn_6^{4+}, а увеличение содержания в составе стекол атомов мышьяка или германия приводит к появлению и последующему возрастанию доли олова в состоянии Sn_3^{2+}) [48; С. 438-445. 49; С.1429-1433. 50; С.23-26. 51; С.645-649. 52; С.650-654. 53; С. 5-9. 54; С.721-724. 55; С. 1815-1819. 56; С. 1353-1356. 57; С. 3459-3463. 58; С.1232-1236. 59; С. 709-714. 60; С.468-474. 61; С. 183-186. 62; С.333-341.]. Поскольку в стеклах Ge–Sn–As–Se различного состава отсутствовало трехвалентное состояние олова Sn^{3+}, а также учитывая различие координационных состояний центров двух- и четырехвалентного олова, было заключено, что олово в халькогенидных стеклах Ge–Sn–As–Se образуют $U^- -$дефекты амфотерного типа, причем ионы Sn_6^{4+} отвечают однократно ионизованному донорному состоянию олова, а ионы Sn_3^{2+} – однократно ионизованному акцепторному состоянию олова [48; С. 438-445. 49; С.1429-1433. 50; С.23-26. 51; С.645-649. 52; С.650-654. 53; С. 5-9. 54; С.721-724. 55; С. 1815-1819. 56; С. 1353-1356. 57; С. 3459-3463. 58; С.1232-1236. 59; С. 709-714. 60; С.468-474. 61; С. 183-186. 62; С.333-341.]. Особо отмечается, что олово в своих соединениях проявляет две валентности, различающиеся на два заряда электрона $2e$ (Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+}), и именно этот факт благоприятствует образованию оловом в стеклах $U^- -$дефектов. Аналогичные результаты были получены и для случая, когда примесные атомы олова образуются в структурной сетке халькогенидных стекол в результате ядерных трансмутаций (использовался эмиссионный вариант МС на изотопах

^{119mm}Sn(^{119m}Sn), ^{119}Sb(^{119m}Sn) и ^{119m}Te(^{119m}Sn)) [66; С.1012-1016. 67; С.134114. 68; С.828-834. 69; С.1399-1404. 70; С.504-508. 71 С.801-805. 72; С.3-23. 73; С.1276-1280. 74; С.64-75].

Однако все указанные выше исследования [48; С. 438-445. 49; С.1429-1433. 50; С.23-26. 51; С.645-649. 52; С.650-654. 53; С. 5-9. 54; С.721-724. 55; С. 1815-1819. 56; С. 1353-1356. 57; С. 3459-3463. 58; С.1232-1236. 59; С. 709-714. 60; С.468-474. 61; С. 183-186. 62; С.333-341. 66; С.1012-1016. 67; С.134114. 68; С.828-834. 69; С.1399-1404. 70; С.504-508. 71 С.801-805. 72; С.3-23. 73; С.1276-1280. 74; С.64-75. 75; С.2323-2331] относятся к мессбауэровским исследованиям на изотопе олова ^{119}Sn и, естественно, такая специфика мессбауэровских исследований по обнаружению U^{-} – дефектов в ХСП, базирующейся на единственном мессбауэровском изотопе, снижает ценность полученных результатов и выводов, сделанных на них.

По данным авторов [76; С.706-711. 77; С.37-41. 78; С.7-10. 79; С.1149-1152. 80; С.1434-1439. 81; С.1048-1055. 82; С.14-16. 83; С. 4489-4501; 84 С.11908], в стеклообразных халькогенидах мышьяка были обнаружены двухэлектронные центры олова с отрицательной корреляционной энергией. Использовался эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn, в исследуемое стекло вводился радиоактивный материнский изотоп ^{119}Sb, после распада которого образуется дочерний атом ^{119m}Sn. Мессбауэровские спектры As_2S_3:^{119}Sb и As_2Se_3:^{119}Sb представляют собой наложение одиночной линии, изомерный сдвиг которой отвечает четырехвалентному шести координированному олову Sn_6^{4+}, и плохо разрешенного квадрупольного дублета, изомерный сдвиг которого отвечает двухвалентному трехкоординированному олову Sn_3^{2+}. Следует особо подчеркнуть, что авторы [80; С.1434-1439. 81; С.1048-1055. 82; С.14-16. 83; С. 4489-4501; 84 С.11908] не смогли обнаружить зависимость заселенностей состояний двух и четырехвалентного олова от положения химического

потенциала, и поэтому их вывод о существовании U^- – центров олова не является убедительным.

В ранних исследованиях оловосодержащих халькогенидных стекол методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn также отмечалось присутствие одновременно двух- и четырехвалентного олова, однако интерпретации этого факта дано не было [41; С.533-536].

Такой же нерешенной проблемой для халькогенидных олово содержащих стекол систем As-S, As-Se, Ge-S и Ge-Se является существование электронного обмена между U^- – дефектами при больших и малых концентрациях примеси олова, что является принципиально важным для установления механизма электронного обмена.

Постановка задачи

Несмотря на большое число работ посвященных определению природы электрической активности примесных атомов олова в халькогенидах свинца остается нерешенной проблема существования обмена электронами (электронного обмена) между U^- – дефектами в полупроводниках, находящихся в различных зарядовых состояниях. При этом уменьшение коэффициента Мессбауэра с ростом температуры ограничивает подробное наблюдение электронного обмена между ионами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в халькогенидах свинца. До сих пор остается не определенной вывод о существовании U^- – центров и зависимость заселенностей состояний двух- и четырехвалентного олова от положения химического потенциала.

Кроме того, не до конца исследованы процессы обмена электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорных U^- – дефектами, образованных примесью олова в вырожденных и невырожденных кристаллических халькогенидах свинца и стеклообразных сплавах на основе AsSe, а также мало изучена зависимость от температуры линий мессбауэровских спектров отвечающих за состояния Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}.

Отсюда, для выяснения проблем поставлены следующие задачи:

1. Определение состава кристаллического халькогенидного свинца и халькогенидного стекла на основе сплава германия и мышьяка.

2. Исследование методом ЭМС халькогенидного свинца, полученных при разных температурах, определить энергии активации и механизм процесса обмена электронами между U^{-} − дефектами.

3. Исследование методом ЭМС зарядовых состояний олова в халькогенидных стеклах на основе сплава германия и мышьяка и установить механизм обмена электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}.

4. Исследование в рамках модели обмена электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} образованного олова и зависимость центрального сдвига мессбауэровских спектров от состава образца.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ СОСТАВА МЕТОДОМ РФА

В данной главе излагаются результаты определения методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) состава и однородности, так называемых образцов, содержащих примеси олова - кристаллических и стеклообразных халкогенидных полупроводников.

§2.1. Получения образцов сплава стеклообразных селенидов мышьяка и халькогенидного свинца

Стеклообразные селениды мышьяка AsSe, $AsSe_{1.5}$ и $AsSe_4$ получены сплавлением мышьяка (мышьяк металлический марки "ПМ", 99.9997 масс.%) и селена (селена металлического марки «ОСЧ 17-3», 99.997 масс.%) при температуре 750°С в течение 4 часов. Для гомогенизации расплава применялось непрерывное вибрационное перемешивание, а закалка расплава проводилась на воздухе.

В частности:

Стекла $As_{1-x}S_x$ ($As_{0.05}S_{0.95}$, $As_{0.15}S_{0.85}$, $As_{0.2}S_{0.8}$, $As_{0.22}S_{0.78}$, $As_{0.28}S_{0.72}$, $As_{0.37}S_{0.63}$, $As_{0.38}S_{0.62}$, $As_{0.4}S_{0.6}$, $As_{0.52}S_{0.48}$, $As_{0.58}S_{0.42}$), $As_{1-x}Se_x$ ($As_{0.02}Se_{0.98}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.417}Se_{0.583}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$), $Ge_{1-x}S_x$ ($Ge_{0.4}S_{0.6}$, $Ge_{0.357}S_{0.643}$, $Ge_{0.333}S_{0.667}$), $Ge_{1-x}Se_x$ ($Ge_{0.1}Se_{0.9}$, $Ge_{0.2}Se_{0.8}$, $Ge_{0.333}Se_{0.667}$, $Ge_{0.4}Se_{0.6}$), $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ ($Ge_{0.25}As_{0.111}Se_{0.639}$, $Ge_{0.167}As_{0.2}Se_{0.633}$, $Ge_{0.3}As_{0.25}Se_{0.45}$, $Ge_{0.167}As_{0.333}Se_{0.5}$, $Ge_{0.333}As_{0.333}Se_{0.333}$, $Ge_{0.086}As_{0.345}Se_{0.569}$, $Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}$, $Ge_{0.1}As_{0.4}Se_{0.5}$, $Ge_{0.48}As_{0.4}Se_{0.476}$), $Te_{1-t-s}As_tSe_s$ ($As_{0.4}Se_{0.4}Te_{0.2}$, $As_{0.4}Se_{0.571}Te_{0.029}$, $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$, $As_{0.4}Se_{0.3}Te_{0.3}$, $As_{0.364}Se_{0.273}Te_{0.364}$, $As_{0.1}Se_{0.8}Te_{0.1}$, $As_{0.15}Se_{0.15}Te_{0.7}$, $As_{0.19}Se_{0.19}Te_{0.62}$, $As_{0.37}Se_{0.37}Te_{0.26}$, $As_{0.425}Se_{0.425}Te_{0.15}$, $As_{0.45}Se_{0.14}Te_{0.41}$, $As_{0.48}Se_{0.5}Te_{0.02}$, $As_{0.5}Se_{0.35}Te_{0.15}$, $As_{0.5}Se_{0.45}Te_{0.05}$, $As_{0.5}Se_{0.485}Te_{0.015}$, $As_{0.5}Se_{0.499}Te_{0.001}$, $As_{0.5}Se_{0.49}Te_{0.01}$), As_2Se_3 – GeSe – SnSe синтезировали из элементарных германия, олова, мышьяка и селена полупроводниковой чистоты в кварцевых ампулах при температуре 950°С (все

сплавы, содержащие германий) или при 700°С (все сплавы, не содержащие германий). Закалка расплава (~ 10 г) проводилась с последующей закалкой расплава в ампуле на воздухе, или в ампуле в воду, или путем выливания расплава на металлическую плиту;

Образцы $Pb_{0.99}Sn_{0.01}S$, $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$, $Pb_{0.97}Sn_{0.01}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$, $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$, $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$, $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$, $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$, $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$ получены методом сплавления компонент (свинец, олово, селен, сера, натрий и таллий) полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом слитков при температуре 650°С в течение 120 часов. Образцы проверялись на однофазность методом рентгенофазового анализа и все они имели структуру каменной соли;

Образцы $Pb_{0.99}Sn_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$ готовились с избытком свинца и поэтому они были *n*-типа и вырожденными; образцы $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$, $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$, $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$ были *p*-типа и вырожденными (при 80 К и 295 К концентрация дырок была ~ $3\cdot10^{19}$ см$^{-3}$); образцы $Pb_{0.97}Sn_{0.01}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ были р-типа и невырожденными ($p\approx5\cdot10^{13}$ см$^{-3}$ при 80 К и $p\approx10^{17}$ см$^{-3}$ при 295 К);

Твердые растворы $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS_zSe_{1-z}$ (здесь А - натрий или таллий; z = 0, 01, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0; x = 0.005, 0.01, 0.015, 02; y = 0, 0.005, 0.006, 0.01, 0.02) полученно сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при температуре 650°С в течение 120 ч. Образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. В качестве донорной примеси использовался избыточный по отношению к стехиометрическому составу свинец, а в качестве акцепторной примесей – натрий и таллий;

Мессбауэровские источники, содержащие $^{119mm}Sn$, готовили с использованием препарата металлического ^{118}Sn, облученного потоком

нейтронов ~ 10^{15} см$^{-2}$с$^{-1}$ в течение шести месяцев. Мессбауэровские источники, содержащие ^{119}Sb, готовились путем сплавления образцов PbS и PbSe с без-носительным препаратом ^{119}Sb, так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы не превышала 10^{17} см$^{-3}$. Исходные образцы были дырочного типа (с избытком халькогена).

§2.2. Методика эксперимента рентгенофлуоресцентного анализа

Особенностью халькогенидных полупроводников является возможность в стеклообразном состоянии получать материалы в широкой области составов и соответственно, возможность непрерывным образом изменять их свойства. Однако возникает проблема контроля количественного состава стекол (отсутствие дальнего порядка в стеклах исключает применение рентгенофазового анализа для этих целей, а токсичность мышьяка и его соединений, входящего в состав большинства халькогенидных стекол, создает организационные трудности при использовании классических методов аналитической химии). Это стимулирует внедрение экспрессных неразрушающих аппаратурных методов определения количественного состава халькогенидных полупроводников и концентрации примесей в них не ограниченных требованиями кристалличности материала или необходимости его разрушения. Одним из таких методов является метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), который в последние годы нашел широкое использование при исследовании халькогенидных стекол [85; С.15-22. 86; С.26-29. 87; С.129-135. 88; С.504-509. 89; С.15-20. 90; С.545-522. 91; С.094134. 92; С.272-277]. Контроль состава образцов (кристаллических и стеклообразных) осуществлялся методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Принципиальная схема метода представлена на рис. 2.1. Исследуемый образец облучается тормозным излучением рентгеновской трубки или потоком электронов, в образце возбуждается характеристическое излучение атомов (рентгеновская флуоресценция), которое измеряется детектором и анализируется как функции интенсивности излучения от энергии излучения.

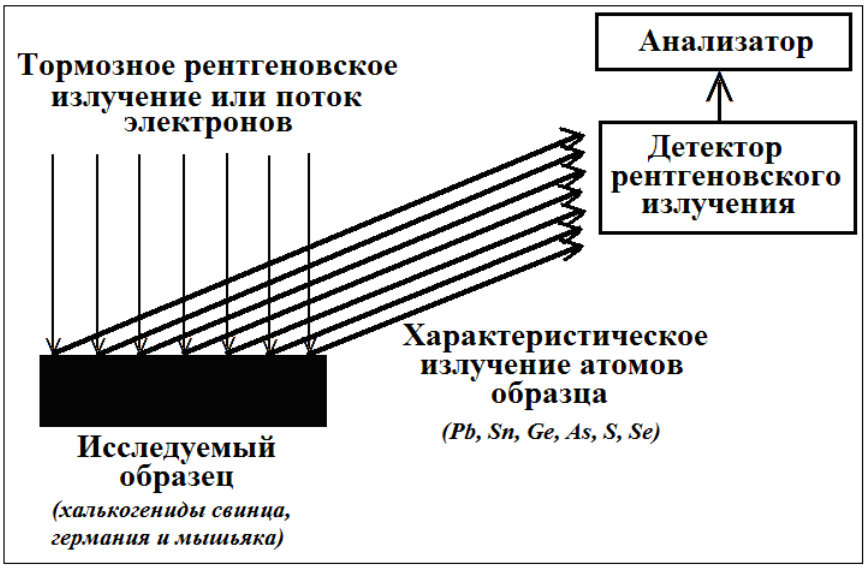


Рис. 2.1. Принципиальная схема реализации метода рентгенофлуоресцентного анализа при возбуждении флуоресценции тормозным рентгеновским излучением или потоком электронов

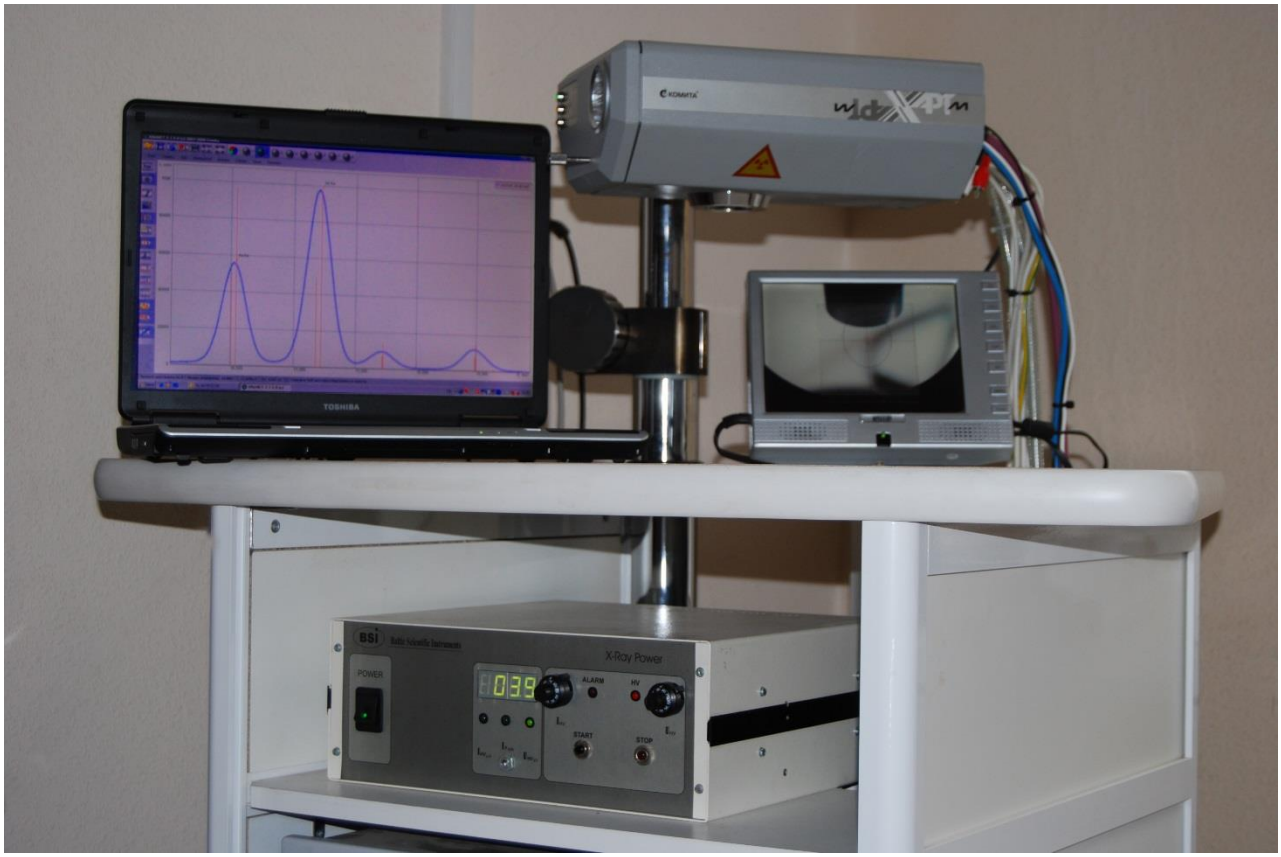


Рис. 2.2. Рентгенофлуоресцентный спектрометр Х-Арт М

Спектры рентгеновской флуоресценции при их возбуждении тормозным рентгеновским излучением измерялись на спектрометре X–Art M (рис. 2.2) с Si(Li)–блоком детектирования при значении анодного напряжения 30 кВ, размер анализируемой площади составлял 1 мм^2.

Спектрометр позволяет определять примеси от Mg до U с порогом обнаружения легких примесей 10^{-4} ат. %, для всех исследованных стекол не отмечено присутствия примесей.

Спектры рентгеновской флуоресценции при их возбуждении пучком электронов измерялись на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO40 с датчиком рентгеновского излучения INCA X–act. Энергия первичного пучка электронов составляла 30 кэВ, ток не превышал 300 пА, размер анализируемой площади составлял 30 нм^2. Для исключения зарядки поверхности образцы предварительно покрывались пленкой углерода толщиной 20 нм. Спектрометр позволяет обнаруживать и определять примеси от Be до U. Проведенный таким образом анализ химического состава поверхности стекол не показал присутствия примесей (приборный порог обнаружения легких примесей 10^{-4} ат. %). Спектры РФА для исследуемых образцов определяли наложением $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ компонент линий К-серий германия, мышьяка и селена путем неоднократного измерения в определенных точках. Используя программу обработки спектров, определяли площади элементов, которые приведены в следующих параграфах.

§2.3. Определение количественного состава исследуемых образцов и их однородность

Были определены состав стекол $As_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ $As_tSe_sTe_{1-t-s}$, а также стекол $As_{1-x}S_x$

Определение состава стекол $As_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ Количественный состав стеклообразных сплавов $As_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ определяли методом РФА, причем сравнение возможностей методик возбуждения флуоресценции проводили как тормозным излучением рентгеновской

трубки (с максимальной энергией 30 кэВ), так и пучка моноэнергетических (30 кэВ) электронов. Отметим, что, как правило, исследования подобного рода проводились в условиях, когда характеристическое излучение мишени возбуждалось тормозным рентгеновским излучением [85; С.15-22. 86; С.26-29. 87; С.129-135. 88; С.504-509. 89; С.15-20. 90; С.545-522. 91; С.094134. 92; С.272-277].

В качестве объектов исследования были выбраны стекла бинарных $As_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x}Se_x$ и тройных $Ge_{1\text{-}x\text{-}y}As_ySe_x$ [или в другой форме записи $As_y(Ge_{1\text{-}z}Se_z)_{1\text{-}y}$] систем следующих составов: $As_{0.02}Se_{0.98}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.417}Se_{0.583}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$, $Ge_{0.1}Se_{0.9}$, $Ge_{0.2}Se_{0.8}$, $Ge_{0.333}Se_{0.667}$, $Ge_{0.4}Se_{0.6}$, $Ge_{0.25}As_{0.111}Se_{0.639}$, $Ge_{0.167}As_{0.2}Se_{0.633}$, $Ge_{0.3}As_{0.25}Se_{0.45}$, $Ge_{0.167}As_{0.333}Se_{0.5}$, $Ge_{0.333}As_{0.333}Se_{0.333}$, $Ge_{0.086}As_{0.345}Se_{0.569}$, $Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}$, $Ge_{0.1}As_{0.4}Se_{0.5}$, (содержания германия, мышьяка и селена определены исходя из состава исходной шихты, которая была определена с точностью ± 0.001 (масса шихты составляла 10 грамм) за исключением сплавов $As_{0.4}Se_{0.6}$, $Ge_{0.333}Se_{0.667}$, $Ge_{0.333}As_{0.333}Se_{0.333}$, состав которых был определен с точностью ± 0.0002 (масса шихты составляла 50 грамм).

Наиболее интенсивные линии в спектрах флуоресценции отвечали наложению $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ компонент линий К-серий германия, мышьяка и селена. (рис. 2.3 – 2.5). Спектр каждого образца измерялся 5 раз в фиксированной точке его поверхности. Используя программу обработки спектров, определяли площади, отвечающие $K_{\alpha 1,2}$ - линиям германия S_{Ge}, мышьяка S_{As} и селена S_{Se}. Составлялись соотношения

$$x_{\text{РФА}} = \frac{S_{Se}}{S_{As} + S_{Se}} \text{ (для сплавов } As_{1-x}Se_x\text{)}, \tag{2.1}$$

$$x_{\text{РФА}} = \frac{S_{Se}}{S_{Ge} + S_{Se}} \text{ (для сплавов } Ge_{1-x}Se_x\text{)}, \tag{2.2}$$

$$x_{\text{РФА}} = \frac{S_{Se}}{S_{Ge} + S_{As} + S_{Se}},\ y_{\text{РФА}} = \frac{S_{As}}{S_{Ge} + S_{As} + S_{Se}} \text{ и } z_{\text{РФА}} = \frac{S_{Se}}{S_{Ge} + S_{Se}} \tag{2.3}$$

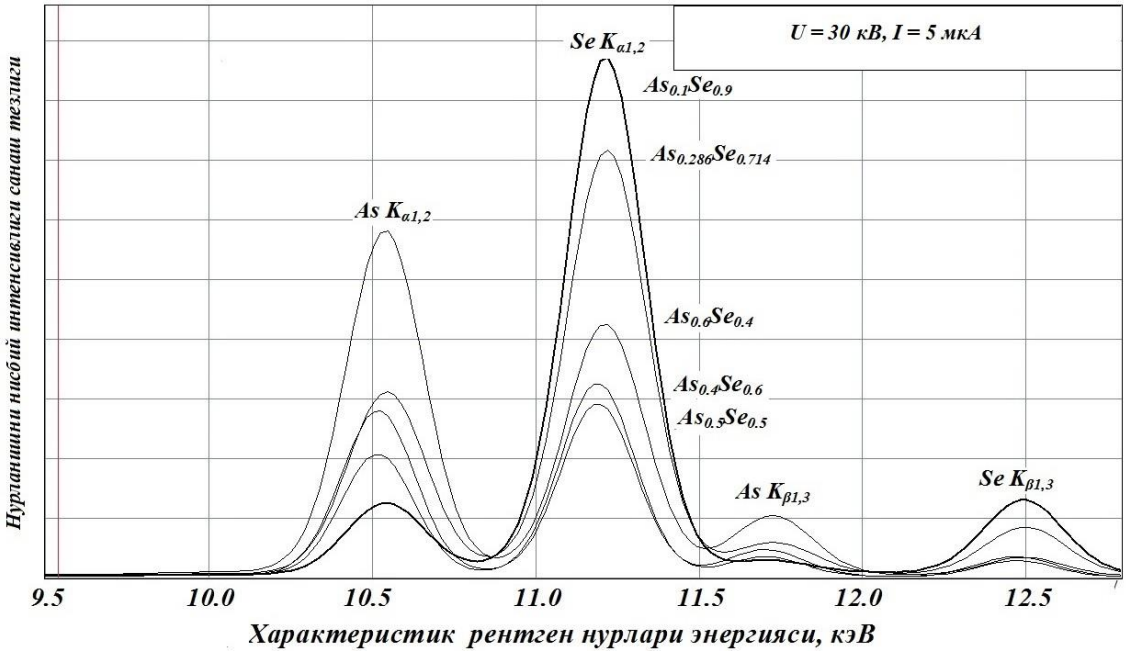


Рис. 2.3. Рентгенофлуоресцентные спектры мышьяка и селена стеклообразеных селенидов мышьяка при анодном напряжении рентгеновской трубки 30 кВ. Показано положение $K_{\alpha 1,2}$ и $K_{\beta 1,3}$ мышьяка и селена

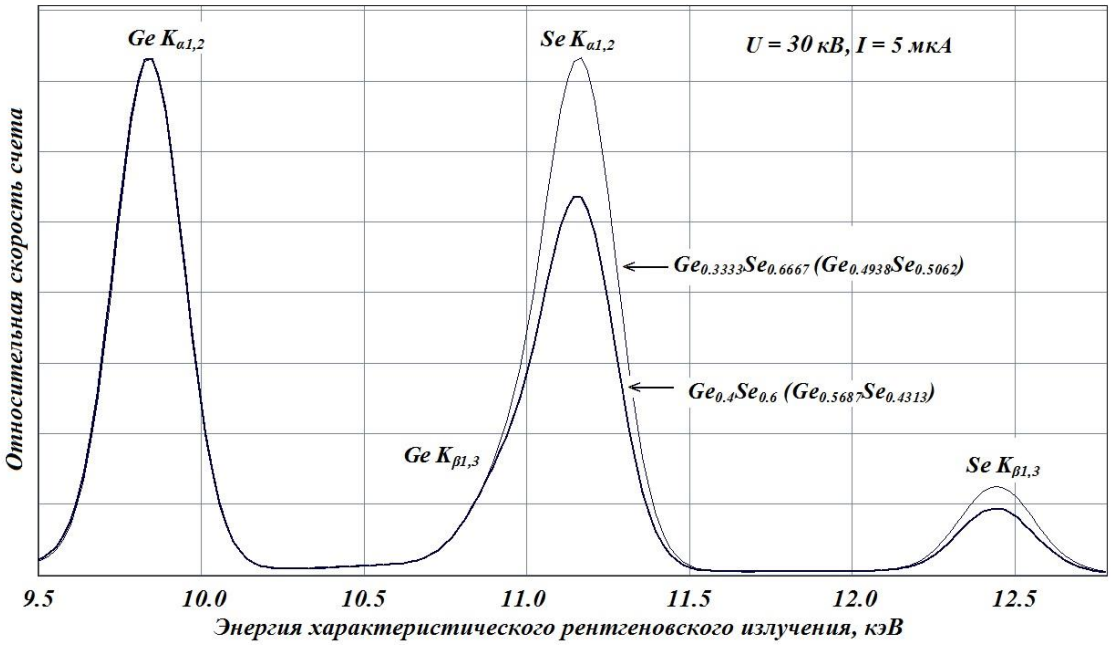


Рис. 2.4. Рентгенофлуоресцентные спектры германия и селена стеклообразеных селенидов германия при анодном напряжении рентгеновской трубки 30 кВ. Показано положение $K_{\alpha 1,2}$ и $K_{\beta 1,3}$ германия и селена

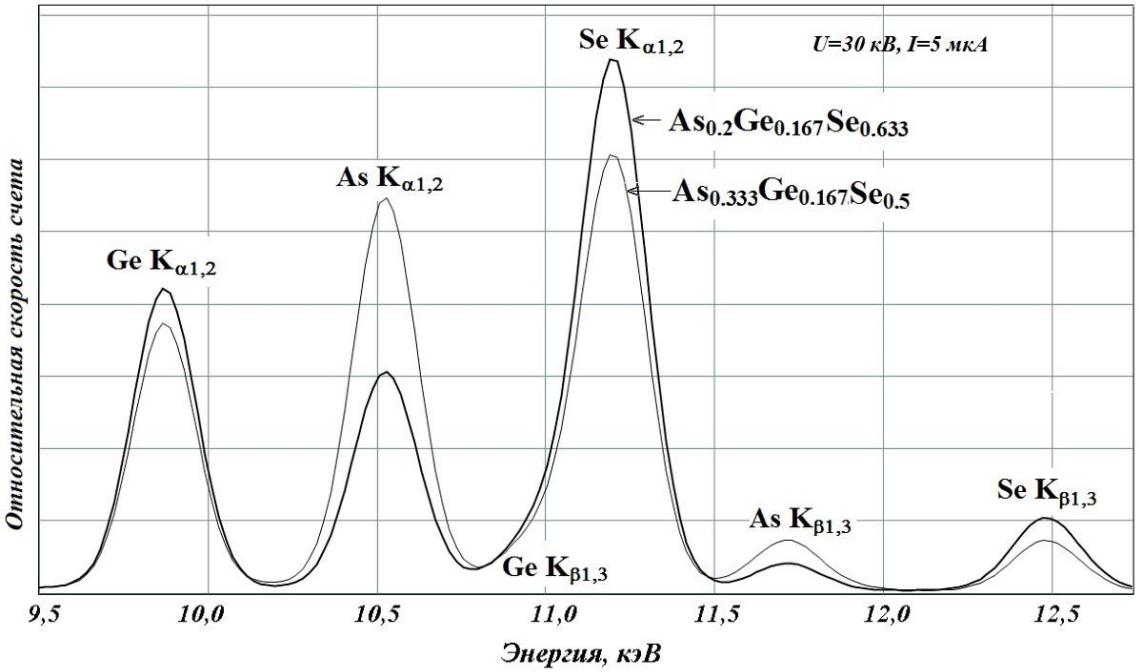


Рис. 2.5. Рентгенофлуоресцентные спектры германия, мышьяка и селена стекол при анодном напряжении рентгеновской трубки 30 кВ. Показано положение $K_{\alpha 1,2}$ и $K_{\beta 1,3}$ германия, мышьяка и селена

(для сплавов $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ или в другом варианте записи $As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$) и определялись относительные площади спектров германия, мышьяка и селена. Индекс «РФА» в этих соотношениях означает, что значения *x*, *y* и *z* определены в результате обработки рентгенофлуоресцентных спектров. Среднеквадратичные отклонений величин $x_{РФА}$, $y_{РФА}$ и $z_{РФА}$ не превышали 0.0002.

С использованием табличных данных выхода флуоресценции, сечений ионизации, рассчитывались линейные коэффициенты поглощения первичного излучения (тормозного рентгеновского или потока электронов) и $K_{\alpha 1,2}$-линий для атомов мышьяка, германия веществом мишени [101; С.2958-2961], и была оценена глубина анализируемого слоя при облучении их тормозным рентгеновским излучением (максимальная энергия 30 кэВ) $d \sim 0{,}1$ мм, а при облучении электронным пучком с энергией 30 кэВ $d \sim 0{,}1$ мкм.

Определение количественного состава стекол проводилось методом стандарта [85; С.15-22. 86; С.26-29. 87; С.129-135. 88; С.504-509. 89; С.15-20. 90; С.545-522. 91; С.094134. 92; С.272-277]. Строились калибровочные зависимости $x = f(x_{РФА})$, $y = f(y_{РФА})$ и $z = f(z_{РФА})$ по трем точкам, в качестве реперных составов ис-пользовались германий, $Ge_{0.3333}Se_{0.6667}$, селен (для стекол $Ge_{1-x}Se_x$), мышьяк, $As_{0.4}Se_{0.6}$, селен (для стекол $As_{1-x}Se_x$), германий, $Ge_{0.3333}As_{0.3333}Se_{0.3333}$, мышь-як (для стекол $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$). На рис. 2.6 – 2.9 представлены калибровочные зависимости $x = f(x_{РФА})$, $y = f(y_{РФА})$ и $z = f(z_{РФА})$ для стеклообразных спла-вов $Ge_{1-x}Se_x$, $As_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ (в другой форме записи $As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$). Все зависимости аппроксимированы квадратичными полиномами, причем коэффициент достоверности аппроксимации R^2, который показывает степень соответствия аппроксимирующей функции исходным данным, для всех случаев оказался равным 1. Эти полиномы использовались в качестве калибровочных соотношений для определения количественного содержания в мишенях атомов германия, мышьяка и селена (параметров *x*, *y* и *z*) по полученному из рентгенофлуосрецентных спектров значениям $x_{РФА}$, $y_{РФА}$ и $z_{РФА}$.

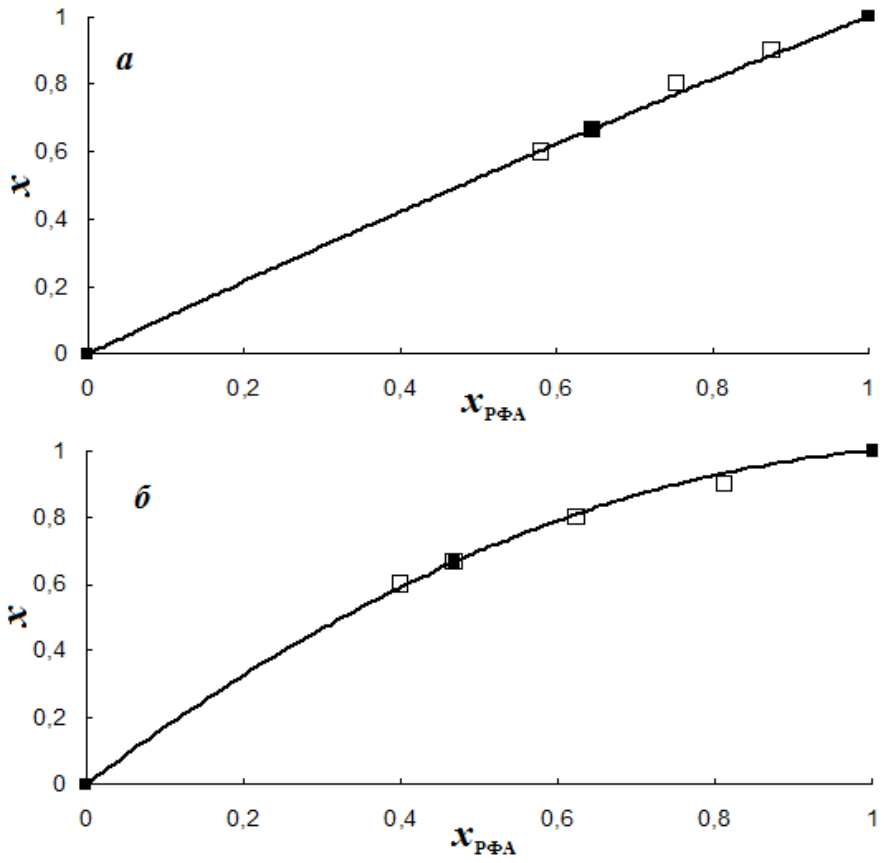


Рис. 2.6. Калибровочные зависимости $x = f(x_{РФА})$, полученные при облучении мишеней электронами (а) и тормозным рентгеновским излучением (б) для стекол $Ge_{1-x}Se_x$ (сплошные линии), построенные по трем точкам (они обозначены черными квадратами, репером служил состав $Ge_{0.3333}Se_{0.6667}$) и аппроксимированные полиномами: $x = -0.0908x_{РФА}^2 + 1.0908x_{РФА}$ для (а) и $x = -0.7915x_{РФА}^2 + 1.7915x_{РФА}$ для (б). Светлыми квадратами показаны значения $x_{РФА}$ и x для стекол $Ge_{0.1}Se_{0.9}$, $Ge_{0.2}Se_{0.8}$, $Ge_{0.333}Se_{0.667}$, чтобы продемонстрировать соответствие калибровочных соотношений $x = f(x_{РФА})$ составу стекол. Спектры измерялись при U = 30 кВ.

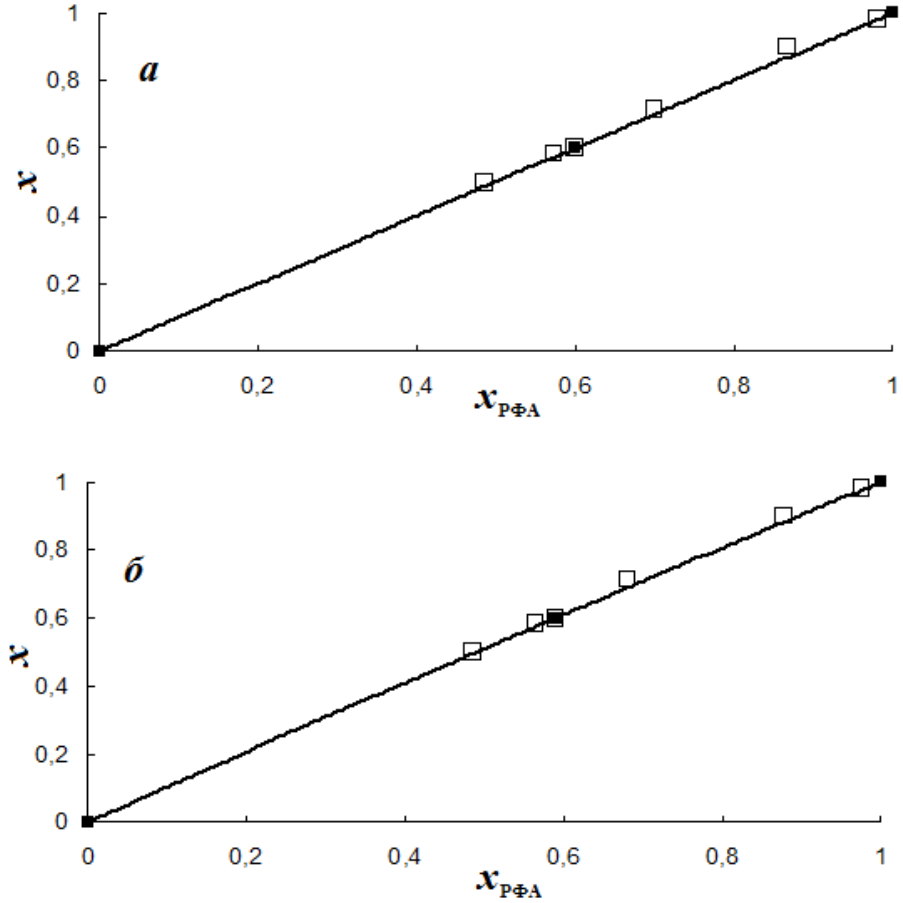


Рис. 2.7. Калибровочные зависимости $x = f(x_{РФА})$, полученные при облучении мишеней электронами (а) и тормозным рентгеновским излучением (б) для стекол $As_{1-x}Se_x$ (сплошные линии), построенные по трем точкам (они обозначены черными квадратами, репером служил состав $As_{0.4}Se_{0.6}$) и аппроксимированные полиномами: $x = -0.0908x_{РФА}^2 + 1.0908x_{РФА}$ для (а) и $x = -0.0431x_{РФА}^2 + 1.0431x_{РФА}$ для (б). Светлыми квадратами показаны значения $x_{РФА}$ и x для стекол $As_{0.02}Se_{0.98}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.417}Se_{0.583}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$, чтобы продемонстрировать соответствие калибровочных соотношений $x = f(x_{РФА})$ составу стекол. Спектры измерялись при U = 30 кВ.

Для демонстрации соответствия калибровочных соотношений составу стекол на калибровочные графики $x=f(x_{РФА})$, $y=f(y_{РФА})$ и $z=f(z_{РФА})$ вставлены экспериментальные значения $x_{РФА}$ и x, $y_{РФА}$ и y, $z_{РФА}$ и z, для всех синтезированных сплавов ($x_{РФА}$, $y_{РФА}$ и $z_{РФА}$ определялись методом РФА, а индексам x, y, z приписывались значения этих индексов для шихты соответствующего сплава).

Как видно из рис. 2.6 и 2.7, для бинарных сплавов $Ge_{1-x}Se_x$ и $As_{1-x}Se_x$ экспериментальные данные $x_{РФА}$ и x для случая возбуждения флуоресценции электронами хорошо укладываются на калибровочные соотношения между величинами $x=f(x_{РФА})$.

Отклонение экспериментальных значений $x_{РФА}$ и x от калибровочных зависимостей $x=f(x_{РФА})$ вызваны неконтролируемым отличием состава образцов от состава шихты.

Зависимости на рис. 2.6 *а* и 2.7 *а*, полученные для случая возбуждения флуоресценции пучком электронов для сплавов $Ge_{1-x}Se_x$ и $As_{1-x}Se_x$, близки к линейным. Линейная зависимость наблюдается и для случая возбуждения флуоресценции сплавов $As_{1-x}Se_x$ тормозным рентгеновским излучением (рис. 2.7 *б*). Отметим, что линейность зависимостей $x=f(x_{РФА})$ является очевидным преимуществом для метода экспресс-анализа. Однако, как будет видно ниже, линейность зависимостей $x=f(x_{РФА})$ не соблюдается для некоторых случаев и поэтому для соблюдения однозначности в интерпретации экспериментальных данных все зависимости $x=f(x_{РФА})$ будут в дальнейшем рассматриваться в виде квадратичных полиномов.

В случае возбуждения флуоресценции тормозным рентгеновским излучением для сплавов $Ge_{1-x}Se_x$ зависимость $x=f(x_{РФА})$ отклоняется от линейной. Объясняется это тем, что при толщине анализируемого слоя ≥ 0.1 мм (именно это справедливо при использовании тормозного рентгеновского излучения поскольку в этом случае анализируется слой толщиной ~ 0.1 мм) флуоресцентное K_α излучение селена (его энергия 11.2 кэВ) вызывает

«вторичную флуоресценцию» германия (энергия К-края германия равна 11.1 кэВ). Близость этих энергий вызывает «резонансное» поглощение K_α излучения селена германием, приводя к увеличению суммарной интенсивности линии германия, и, в итоге, появляется нелинейность калибровочной зависимости $x = f(x_{РФА})$ для сплавов $Ge_{1-x}Se_x$. Естественно, этот эффект пренебрежимо мал при возбуждении флуоресценции сплавов $Ge_{1-x}Se_x$ электронами, когда толщина анализируемого слоя ~ 0.1 мкм. Этот эффект отсутствует и для случая возбуждения флуоресценции сплавов $As_{1-x}Se_x$ тормозным рентгеновским излучением поскольку для атомов As и Se флуоресцентное излучение селена (11.2 кэВ) превышает энергию К-края поглощения мышьяка (11.8 эВ) и не поглощается мышьяком.

Эффект «вторичной флуоресценции» в более резкой форме проявляется для трехкомпонентных сплавов $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$. Действительно, как видно из рис. 2.8 *а* и 2.9 *а*, экспериментальные данные, полученные с использованием возбуждения флуоресценции сплавов $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ электронным пучком, хорошо укладываются на калибровочные соотношения для атомов селена $x = f(x_{РФА})$ и для атомов мышьяка $y = f(y_{РФА})$ (а незначительные отклонения экспериментальных точек от калибровочных зависимостей объясняются неконтролируемым отличием состава стекол от состава шихты). Экспериментальные данные, полученные при возбуждении сплавов $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ тормозным рентгеновским излучением также хорошо укладываются на калибровочную зависимость для атомов мышьяка $y = f(y_{РФА})$ (рис. 2.9 *б*), однако наблюдается неконтролируемое отклонение экспериментальных точек $x_{РФА}$ *и* x для стекол $As_{0.02}Se_{0.98}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.417}Se_{0.583}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$, $Ge_{0.25}As_{0.111}Se_{0.639}$, $Ge_{0.167}As_{0.2}Se_{0.633}$, $Ge_{0.3}As_{0.25}Se_{0.45}$, $Ge_{0.333}As_{0.333}Se_{0.333}$, $Ge_{0.167}As_{0.333}Se_{0.5}$, $Ge_{0.086}As_{0.345}Se_{0.569}$, $Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}$, $Ge_{0.1}As_{0.4}Se_{0.5}$, $Ge_{0.48}As_{0.4}Se_{0.476}$ относительно калибровочного графика селена $x = f(x_{РФА})$ (рис. 2.9 *б*).

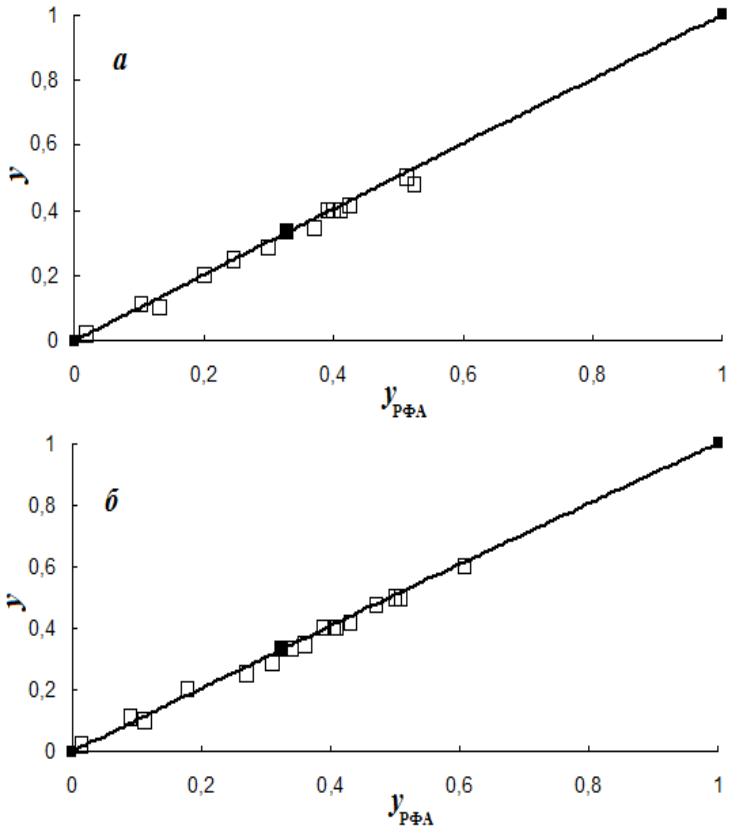


Рис. 2.8. Калибровочные зависимости $y = f(y_{РФА})$, полученные при облучении мишеней электронами (а) и тормозным рентгеновским излучением (б) для стекол $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ (сплошные линии), построенные по трем точкам (они обозначены черными квадратами, репером служил состав $Ge_{0.3333}As_{0.3333}Se_{0.3333}$) и аппроксимированные полиномами: $y = -0.0365y_{РФА}^2 + 1.0365y_{РФА}$ для (а) и $y = -0.1287y_{РФА}^2 + 1.1287y_{РФА}$ для (б).

Светлыми квадратами показаны значения $y_{РФА}$ и y для стекол $As_{0.02}Se_{0.98}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.417}Se_{0.583}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$, $Ge_{0.25}As_{0.111}Se_{0.639}$, $Ge_{0.167}As_{0.2}Se_{0.633}$, $Ge_{0.3}As_{0.25}Se_{0.45}$, $Ge_{0.333}As_{0.333}Se_{0.333}$, $Ge_{0.167}As_{0.333}Se_{0.5}$, $Ge_{0.086}As_{0.345}Se_{0.569}$, $Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}$, $Ge_{0.1}As_{0.4}Se_{0.5}$, $Ge_{0.48}As_{0.4}Se_{0.476}$, чтобы продемонстрировать соответствие калибровочных соотношений $y = f(y_{РФА})$ составу стекол. Спектры измерялись при U = 30 кВ.

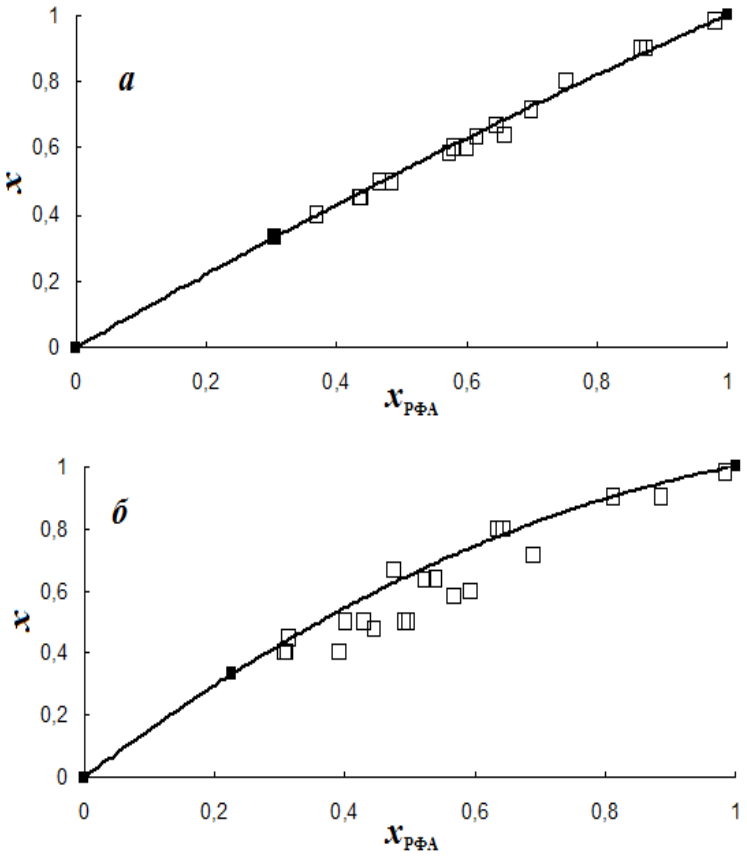


Рис. 2.9. Калибровочные зависимости $x = f(x_{РФА})$, полученные при облучении мишеней электронами (а) и тормозным рентгеновским излучением (б) для стекол $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ (сплошные линии), построенные по трем точкам (они обозначены черными квадратами, репером служил состав $Ge_{0.3333}As_{0.3333}Se_{0.3333}$), аппроксимированные полиномами:

$x = -0.1287x_{РФА}^2 + 1.1287x_{РФА}$ для (а) и $x = -0.4072x_{РФА}^2 + 1.4072x_{РФА}$ $x_{РФА}$ для (б). Светлыми квадратами показаны значения $x_{РФА}$ и x для стекол $Ge_{0.1}Se_{0.9}$, $Ge_{0.2}Se_{0.8}$, $Ge_{0.333}Se_{0.667}$, $Ge_{0.4}Se_{0.6}$, $Ge_{0.25}As_{0.111}Se_{0.639}$, $Ge_{0.167}As_{0.2}Se_{0.633}$, G 0 e . 3A s|G 0 e . 3 A3 s3 $Ge_{0.167}As_{0.333}Se_{0.5}$, $Ge_{0.086}As_{0.345}Se_{0.569}$, $Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}$, $Ge_{0.1}As_{0.4}Se_{0.5}$, $Ge_{0.48}As_{0.4}Se_{0.476}$, чтобы продемонстрировать не соответствие калибровочных соотношений $x = f(x_{РФА})$ составу стекол. Спектры измерялись при U = 30 кВ.

Объясняется это уже описанным выше эффектом, когда флуоресцентное излучение селена «резонансно» поглощается германием и вызывает «вторичную флуоресценцию» германия (это сопровождается увеличением относительной интенсивности линии германия). На этот эффект налагается также эффект замены селена на мышьяк при неизменном содержании германия − именно это и приводит к разбросу экспериментальных точек $x_{РФА}$ *и* x для стекол $As_{0.02}Se_{0.98}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.417}Se_{0.583}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$, $Ge_{0.25}As_{0.111}Se_{0.639}$, $Ge_{0.167}As_{0.2}Se_{0.633}$, $Ge_{0.3}As_{0.25}Se_{0.45}$, $Ge_{0.333}As_{0.333}Se_{0.333}$, $Ge_{0.167}As_{0.333}Se_{0.5}$, $Ge_{0.086}As_{0.345}Se_{0.569}$, $Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}$, $Ge_{0.1}As_{0.4}Se_{0.5}$, $Ge_{0.48}As_{0.4}Se_{0.476}$ на калибровочных зависимостях $x = f(x_{РФА})$.

Для преодоления этой проблемы предлагается состав стекол $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ представить в виде $As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$ − как видно из рис. 2.10, калибровочные зависимости $y = f(y_{РФА})$ и $z = f(z_{РФА})$ вместе с полиномами к рис. 2.10, правильно описывают весь комплекс полученных данных и они могут служить соотношениями для определения состава сплавов по экспериментальным значениям $y_{РФА}$ и $z_{РФА}$. Значения $x_{РФА}$, $y_{РФА}$ и $z_{РФА}$, полученные их рентгенофлуоресцентных спектров, имеют погрешности ± 0.0002 и эта величина существенно меньше погрешности определения состава стекол методами химического анализа (не лучше ± 0.002. Максимальное отклонение *x, y* и *z* от калибровочных зависимостей, вызванное отличием состава стекол от состава шихты, составляет ± 0.002 − эта величина является верхней оценкой для погрешности синтеза стекол (существенно большей декларируемой погрешности определения состава шихты**.**

Определение состава стекол $As_tSe_sTe_{1-t-s}$ Простая процедура определения состава многокомпонентных сплавов $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ путем записи химической формулы стекла в другой форме $As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$ годится не для лю-

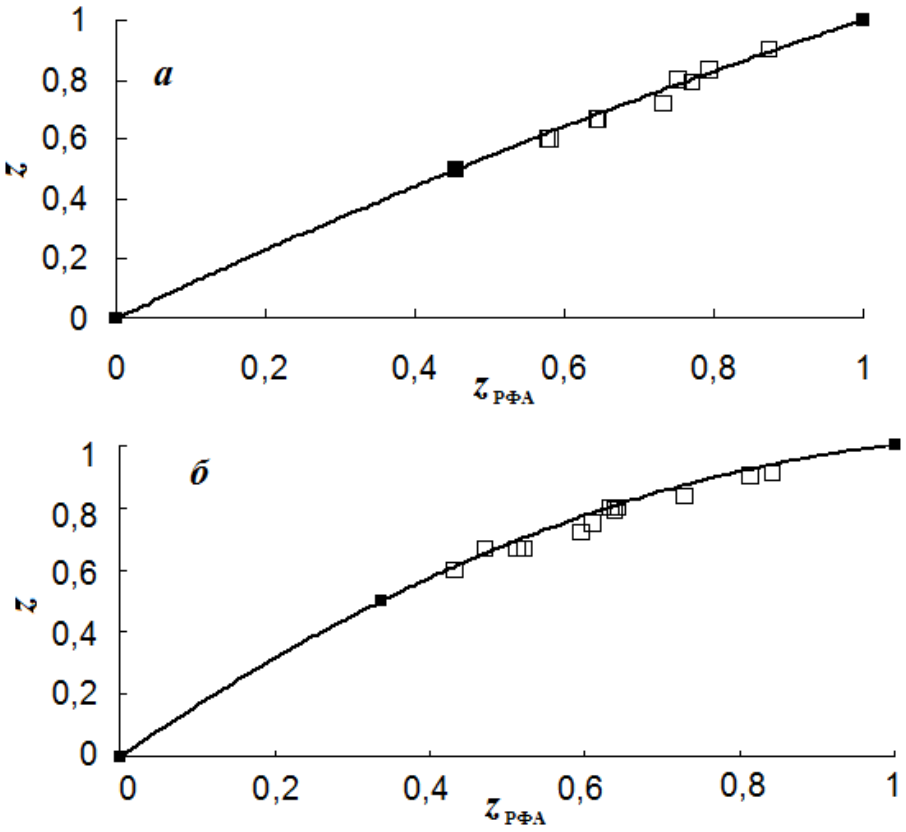


Рис. 2.10. Калибровочные зависимости $z = f(z_{РФА})$, полученные при облучении мишеней электронами (а) и тормозным рентгеновским излучением (б) для стекол $As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$ (сплошные линии), построенные по трем точкам (они обозначены черными квадратами, репером служил состав $Ge_{0.3333}As_{0.3333}Se_{0.3333}$) и аппроксимированные полиномами:

$z = -0.0365z^2_{РФА} + 1.0365z_{РФА}$ для (а) и $z = -0.1287z^2_{РФА} + 1.1287z_{РФА}$ для (б). Светлыми квадратами показаны значения $z_{РФА}$ и z для стекол $Ge_{0.1}Se_{0.9}$, $Ge_{0.2}Se_{0.8}$, $Ge_{0.333}Se_{0.667}$, $Ge_{0.4}Se_{0.6}$, $Ge_{0.25}As_{0.111}Se_{0.639}$, $Ge_{0.167}As_{0.2}Se_{0.633}$, $Ge_{0.3}As_{0.25}Se_{0.45}$, $Ge_{0.333}As_{0.333}Se_{0.333}$, $Ge_{0.167}As_{0.333}Se_{0.5}$, $Ge_{0.086}As_{0.345}Se_{0.569}$, $Ge_{0.2}As_{0.4}Se_{0.4}$, $Ge_{0.1}As_{0.4}Se_{0.5}$, $Ge_{0.48}As_{0.4}Se_{0.476}$, чтобы продемонстрировать соответствие калибровочных соотношений $x = f(x_{РФА})$ составу стекол. Спектры измерялись при U = 30 кВ.

бых многокомпонентных систем. Для стекол $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ она возможна ±0.001) вследствие близости энергий характеристических линий и краев поглощения, сечений поглощения, выходов флуоресценции для всех компонент стекла. Однако эти условия не выполняются для стекол, состоящих из компонент, имеющих существенное различие в энергих характеристических линий и краев поглощения, сечений поглощения, выходов флуоресценции. К числу таких стекол относятся стекла $As_tSe_sTe_{1-t-s}$ (в другой форме записи $(As_ySe_{1-y})_{1-x}Te_x$).

В качестве объектов исследования были выбраны стекла $Te_{1-t-s}As_tSe_s$ [или в другой форме записи $(As_ySe_{1-y})_{1-x}Te_x$] следующих составов:

$As_{0.4}Se_{0.4}Te_{0.2}$, $As_{0.4}Se_{0.571}Te_{0.029}$, $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$, $As_{0.4}Se_{0.3}Te_{0.3}$, $As_{0.364}Se_{0.273}Te_{0.364}$, $As_{0.1}Se_{0.8}Te_{0.1}$, $As_{0.15}Se_{0.15}Te_{0.7}$, $As_{0.19}Se_{0.19}Te_{0.62}$, $As_{0.37}Se_{0.37}Te_{0.26}$, $As_{0.425}Se_{0.425}Te_{0.15}$, $As_{0.45}Se_{0.14}Te_{0.41}$, $As_{0.48}Se_{0.5}Te_{0.02}$, $As_{0.5}Se_{0.35}Te_{0.15}$, $As_{0.5}Se_{0.45}Te_{0.05}$, $As_{0.5}Se_{0.485}Te_{0.015}$, $As_{0.5}Se_{0.499}Te_{0.001}$, $As_{0.5}Se_{0.49}Te_{0.01}$ (содержания мышьяка, селена и теллура определены исходя из состава исходной шихты, которая была определена с точностью ± 0.001 (масса шихты составляла 10 грамм) за исключением сплава $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$ состав которого был определен с точностью ± 0.0002 (масса шихты составляла 50 грамм), рис.2.11. Спектры рентгеновской флуоресценции при их возбуждении тормозным рентгеновским излучением измерялись на спектрометре X–Art M с Si(Li)–блоком детектирования при значениях анодного напряжения 50 кВ, размер анализируемой площади составлял ≈ 1 мм^2. Для образца спектр измерялся 5 раз в фиксированной точке его поверхности, определялись площади $K_{\alpha 1,2}$ – линий мышьяка S_{As}, селена S_{Se} и $L_{\alpha 1,2}$ - линий теллура S_{Te}, а далее с помощью соотношений $t_{\text{РФА}} = \dfrac{S_{\text{As}}}{S_{\text{As}} + S_{\text{Se}} + S_{Te}}$ (для формулы $As_tSe_sTe_{1-t-s}$), $y_{РФА} = \dfrac{S_{As}}{S_{As} + S_{Se}}$ и

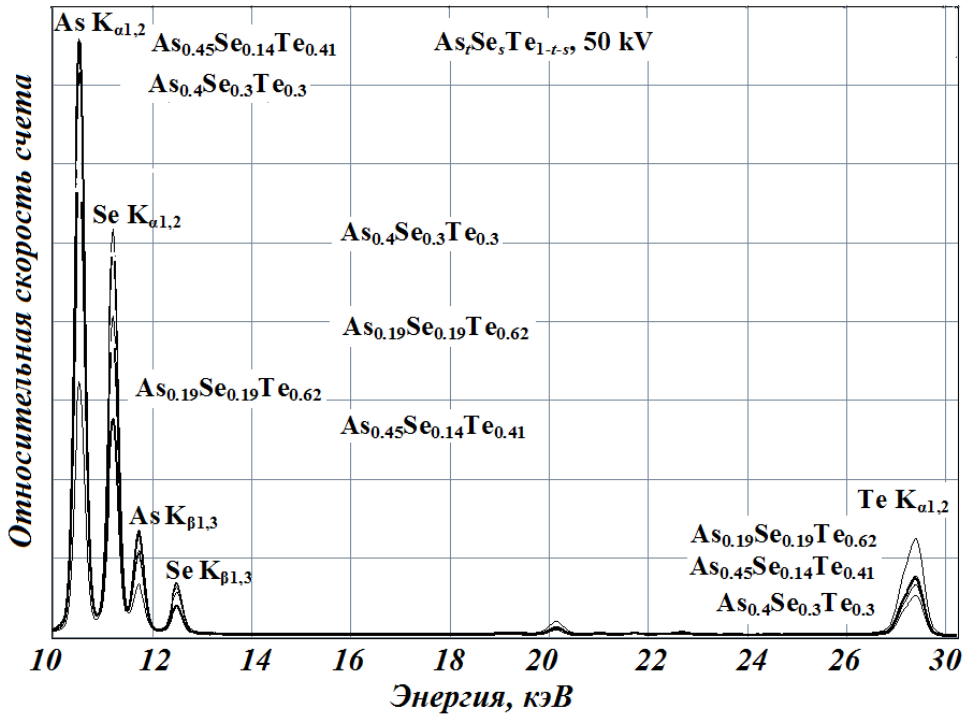


Рис. 2.11. Рентгенофлуоресцентные спектры мышьяка, селена и теллура тройных стекол мышьяк-селен-теллур при анодном напряжении рентгеновской трубки 50 кВ. Показано положение $K_{\alpha 1,2}$ и $K_{\beta 1,3}$ линий мышьяка, селена и теллура

$x_{РФА} = \frac{S_{Te}}{S_{As} + S_{Se} + S_{Te}}$ (для формулы $(As_ySe_{1-y})_{1-x}Te_x$) определялись атомные доли атомов свинца и олова.

На рис. 2.12 *а* показана зависимость $t = f(t_{РФА})$ (репером служил сплав $Ge_{0.4}Se_{0.6}$) и видно, что наблюдается значительный разброс экспериментальных точек *t* и $t_{РФА}$ для всех синтезированных сплавов $As_tSe_sTe_{1-t-s}$ относительно градуировочного графика $t = f(t_{РФА})$. Однако, если состав стекол $As_tSe_sTe_{1-t-s}$ записать в виде $(As_ySe_{1-y})_{1-x}Te_x$, то зависимость $y = f(y_{РФА})$ оказывается однозначной (репером служил сплав $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$) (рис. 2.12 *б*).

Этот результат следует истолковывать, исходя из того, что теллур одинаковым образом влияет на интенсивности флуоресцентного излучения близкого по рентгеноспектральным характеристикам As и Se.

Однако, как видно из рис. 2.13, для зависимости $x = f(x_{РФА})$ (репером служил сплав $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$) наблюдается несовпадение расчетных и экспериментальных зависимостей. Это связано с тем, что теллур, мышьяк и селен имеют существенно различные рентгеноспектральные характеристики и поэтому замещение мышьяка или селена на теллур при фиксированном *x* ведет к изменению доли излучения теллура и к невозможности использовать метод стандарта для определения содержания теллура в сплавах $(As_ySe_{1-y})_{1-x}Te_x$.

Определение состава стекол $As_{1-x}S_x$ Для определения состава стекол $As_{1-x}S_x$ использовались составы $As_{0.05}S_{0.95}$, $As_{0.15}S_{0.85}$, $As_{0.2}S_{0.8}$, $As_{0.22}S_{0.78}$, $As_{0.28}S_{0.72}$, $As_{0.37}S_{0.63}$, $As_{0.38}S_{0.62}$, $As_{0.4}S_{0.6}$, $As_{0.52}S_{0.48}$, $As_{0.58}S_{0.42}$, $As_{0.05}S_{0.95}$. Калибровочные зависимости для $Ge_{1-x}S_x$ и описываются квадратичными полиномами, позволяющие определить количественный состав кристаллических и стеклообразных материалов по экспериментальным значениям $x_{РФА}$ с погрешностью ± 0.001. Для демонстрации такой возможности на калибровочные зависимости на рис. 2.15 нанесены экспериментальные значения *x* и $x_{РФА}$ стекол.

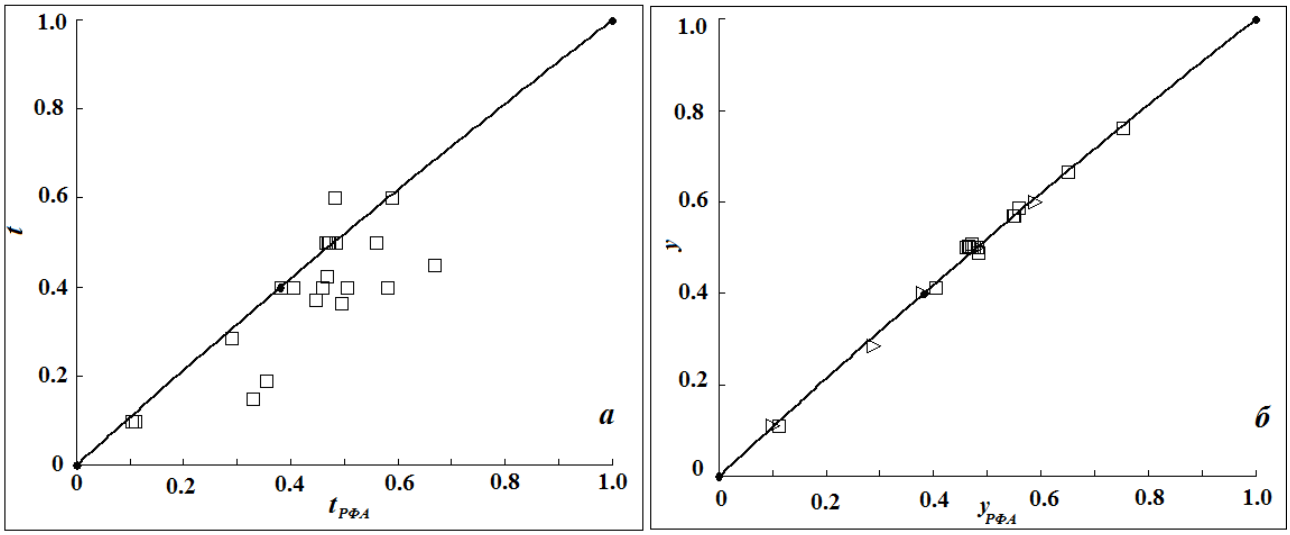


Рис. 2.12. (а) Калибровочная зависимость $t = f(t_{РФА})$, полученная при облучении мишеней $As_tSe_sTe_{1-t-s}$ тормозным рентгеновским излучением (сплошная линия), построенная по трем точкам (они обозначены черными точками, репером служил состав $As_{0.4}Se_{0.6}$). Светлыми квадратами показаны значения $z_{РФА}$ и z для стекол $As_{0.4}Se_{0.4}Te_{0.2}$, $As_{0.4}Se_{0.571}Te_{0.029}$, $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$, $As_{0.4}Se_{0.3}Te_{0.3}$, $As_{0.364}Se_{0.273}Te_{0.364}$, $As_{0.1}Se_{0.8}Te_{0.1}$, $As_{0.15}Se_{0.15}Te_{0.7}$, $As_{0.19}Se_{0.19}Te_{0.62}$, $As_{0.37}Se_{0.37}Te_{0.26}$, $As_{0.425}Se_{0.425}Te_{0.15}$, $As_{0.45}Se_{0.14}Te_{0.41}$, $As_{0.48}Se_{0.5}Te_{0.02}$, $As_{0.5}Se_{0.35}Te_{0.15}$, $As_{0.5}Se_{0.45}Te_{0.05}$, $As_{0.5}Se_{0.485}Te_{0.015}$, $As_{0.5}Se_{0.499}Te_{0.001}$, $As_{0.5}Se_{0.49}Te_{0.01}$, чтобы продемонстрировать не соответствие калибровочных соотношений $t = f(t_{РФА})$ составу стекол. Спектры измерялись при U = 50 кВ.

(б) Калибровочная зависимость $y = f(y_{РФА})$, полученная при облучении мишеней $(As_ySe_{1-y})_{1-x}Te_x$ тормозным рентгеновским излучением (сплошная линия), построенная по трем точкам (они обозначены черными точками, репером служил состав $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$). Треугольными символами показаны значения y и $y_{РФА}$ для бинарных составов $As_{0.02}Se_{0.98}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.417}Se_{0.583}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$, а квадратными – для тройных составов $As_{0.4}Se_{0.4}Te_{0.2}$, $As_{0.4}Se_{0.571}Te_{0.029}$, $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$, $As_{0.4}Se_{0.3}Te_{0.3}$, $As_{0.364}Se_{0.273}Te_{0.364}$, $As_{0.1}Se_{0.8}Te_{0.1}$, $As_{0.15}Se_{0.15}Te_{0.7}$, $As_{0.19}Se_{0.19}Te_{0.62}$, $As_{0.37}Se_{0.37}Te_{0.26}$, $As_{0.425}Se_{0.425}Te_{0.15}$, $As_{0.45}Se_{0.14}Te_{0.41}$, $As_{0.48}Se_{0.5}Te_{0.02}$, $As_{0.5}Se_{0.35}Te_{0.15}$, $As_{0.5}Se_{0.45}Te_{0.05}$, $As_{0.5}Se_{0.485}Te_{0.015}$, $As_{0.5}Se_{0.499}Te_{0.001}$, $As_{0.5}Se_{0.49}Te_{0.01}$, чтобы продемонстрировать соответствие калибровочных соотношений $y = f(y_{РФА})$ составу стекол. Спектры измерялись при U = 50 кВ.

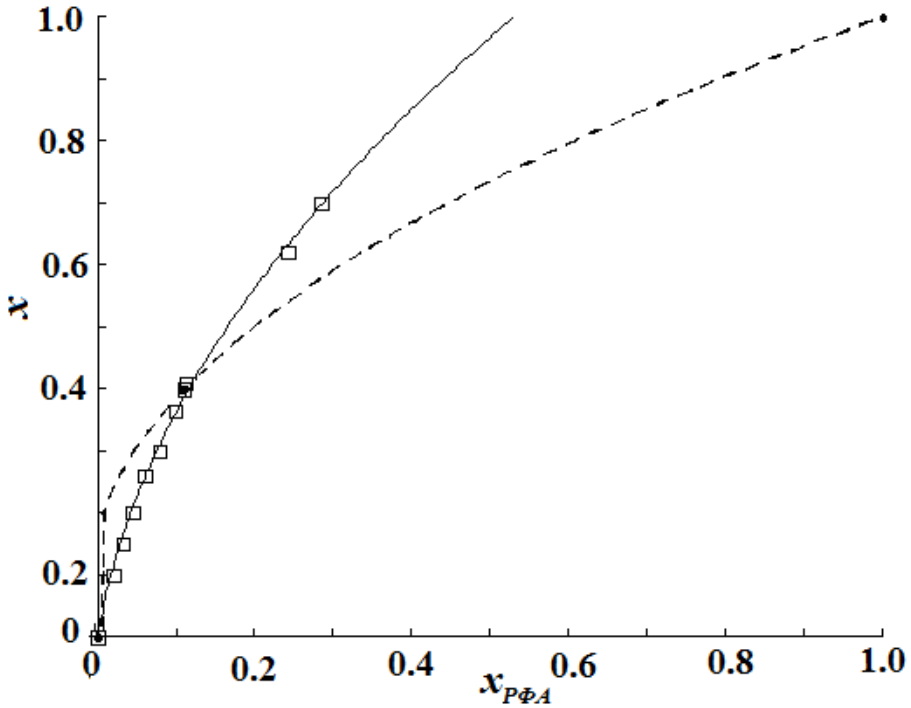


Рис. 2.13. Калибровочная зависимость $y = f(y_{РФА})$, полученная при облучении мишеней $(As_y Se_{1-y})_{1-x} Te_x$ тормозным рентгеновским излучением (сплошная линия), построенная по трем точкам (они обозначены черными точками, репером служил состав $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$).Квадратными символами показаны значения x и $x_{РФА}$ для составов $As_{0.4}Se_{0.4}Te_{0.2}$, $As_{0.4}Se_{0.571}Te_{0.029}$, $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$, $As_{0.4}Se_{0.3}Te_{0.3}$, $As_{0.364}Se_{0.273}Te_{0.364}$, $As_{0.1}Se_{0.8}Te_{0.1}$, $As_{0.15}Se_{0.15}Te_{0.7}$, $As_{0.19}Se_{0.19}Te_{0.62}$, $As_{0.37}Se_{0.37}Te_{0.26}$, $As_{0.425}Se_{0.425}Te_{0.15}$, $As_{0.45}Se_{0.14}Te_{0.41}$, $As_{0.48}Se_{0.5}Te_{0.02}$, $As_{0.5}Se_{0.35}Te_{0.15}$, $As_{0.5}Se_{0.45}Te_{0.05}$, $As_{0.5}Se_{0.485}Te_{0.015}$, $As_{0.5}Se_{0.499}Te_{0.001}$, $As_{0.5}Se_{0.49}Te_{0.01}$, чтобы продемонстрировать несоответствие калибровочных соотношений $y = f(y_{РФА})$ составу стекол. Спектры измерялись при U = 50 кВ. Пунктиром проведена калибровочная зависимость для сплава $As_{0.4}Se_{0.6}$, а сплошной линией показана зависимость для всех точек, представленных на рисунке. Спектры измерялись при U = 50 кВ.

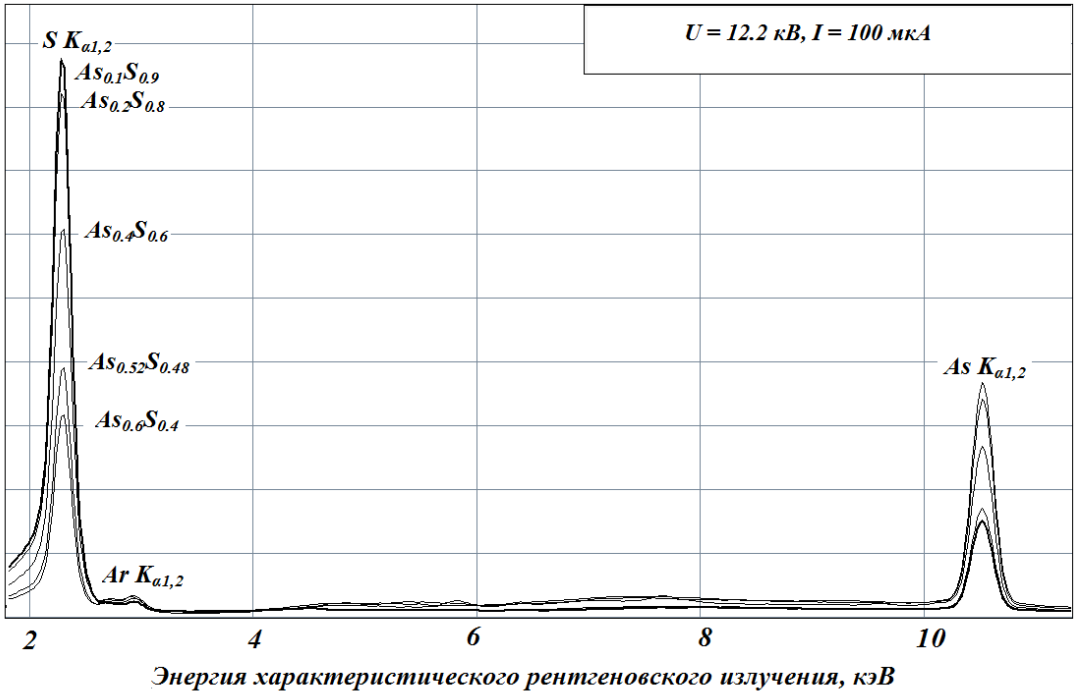


Рис. 2.14. Рентгенофлуоресцентные спектры мышьяка и серы стеклообразеных сульфидов мышьяка при анодном напряжении рентгеновской трубки 12.1 кВ. Показано положение $K_{\alpha 1,2}$ и $K_{\beta 1,3}$ мышьяка и серы.

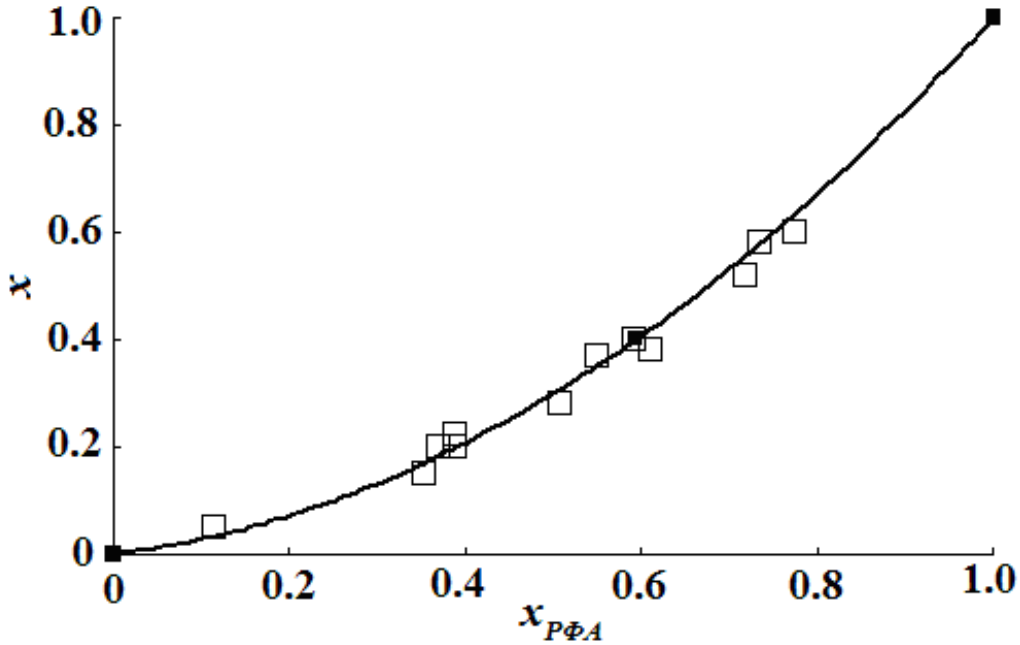


Рис. 2.15. Калибровочная зависимость $x = f(x_{РФА})$, полученная при облучении мишеней $As_{1-x}S_x$ тормозным рентгеновским излучением (сплошная линия), построенная по трем точкам (они обозначены черными квадратами, репером служил $As_{0.4}S_{0.6}$) и аппроксимированная полиномом: $x = 0.8023\ x_{РФА}^2 + 0.1977\ x_{РФА}$. Светлыми квадратами показаны значения $x_{РФА}$ и x для стекол $As_{0.05}S_{0.95}$, $As_{0.15}S_{0.85}$, $As_{0.2}S_{0.8}$, $As_{0.22}S_{0.78}$, $As_{0.28}S_{0.72}$, $As_{0.37}S_{0.63}$, $As_{0.38}S_{0.62}$, $As_{0.4}S_{0.6}$, $As_{0.52}S_{0.48}$, $As_{0.58}S_{0.42}$, $As_{0.05}S_{0.95}$, чтобы продемонстрировать соответствие калибровочных соотношений $x = f(x_{РФА})$ составу стекол.

§2.4. Определение концентрации олова в халькогенидах свинца

Аналогичная ситуация, описанная выше, возникает при определении содержания примесных атомов олова в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (использовались составы $Pb_{0.995}Sn_{0.005}Se$, $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$, $Pb_{0.985}Sn_{0.015}Se$, $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Se$, $Pb_{0.7}Sn_{0.3}Se$, $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Se$, $Pb_{0.96}Sn_{0.01}Ge_{0.01}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$, $Pb_{0.9875}Sn_{0.01}Na_{0.0025}Se$, $Pb_{0.85}Sn_{0.15}Se$, $Pb_{0.963}Sn_{0.017}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$, $Pb_{0.98}Sn_{0.01}Na_{0.01}Se$ $Pb_{0.96}Sn_{0.2}Na_{0.1}Tl_{0.1}Se$). Спектры измерялись на спектрометре X-Art M при значениях анодного напряжения 50 кВ, размер анализируемой площади составлял ≈ 1 мм^2 (рис. 2.16.). Спектр измерялся пять раз в фиксированной точке, определялись площади $L_{\alpha 1,2}$ - линий олова S_{Sn} и свинца S_{Pb}, и по соотношению

$$x_{\text{РФА}} = \frac{S_{\text{Sn}}}{S_{\text{Pb}} + S_{\text{Sn}}} \tag{2.4}$$

определялись атомные доли атомов олова относительно свинца. В качестве реперных составов использовались свинец, $Pb_{0.995}Sn_{0.005}Se$, $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$, $Pb_{0.985}Sn_{0.015}Se$, $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Se$ и олово.

Калибровочные зависимости в этом случае описываются квадратичными полиномами, позволяющие определить количественный состав кристаллических и стеклообразных материалов по экспериментальным значениям $x_{РФА}$ с погрешностью ± 0.0005.

Для демонстрации такой возможности на калибровочные зависимости $x = f(x_{РФА})$ на рис. 2.17 нанесены экспериментальные значения x и $x_{РФА}$ твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ для всех образцов экспериментальные данные x и $x_{РФА}$ хорошо укладываются на калибровочные соотношения $x = f(x_{РФА})$, а отклонение данных x и $x_{РФА}$ от калибровочных зависимостей $x = f(x_{РФА})$ объясняется существенно большей декларируемой погрешности определения состава шихты ± 0.001.

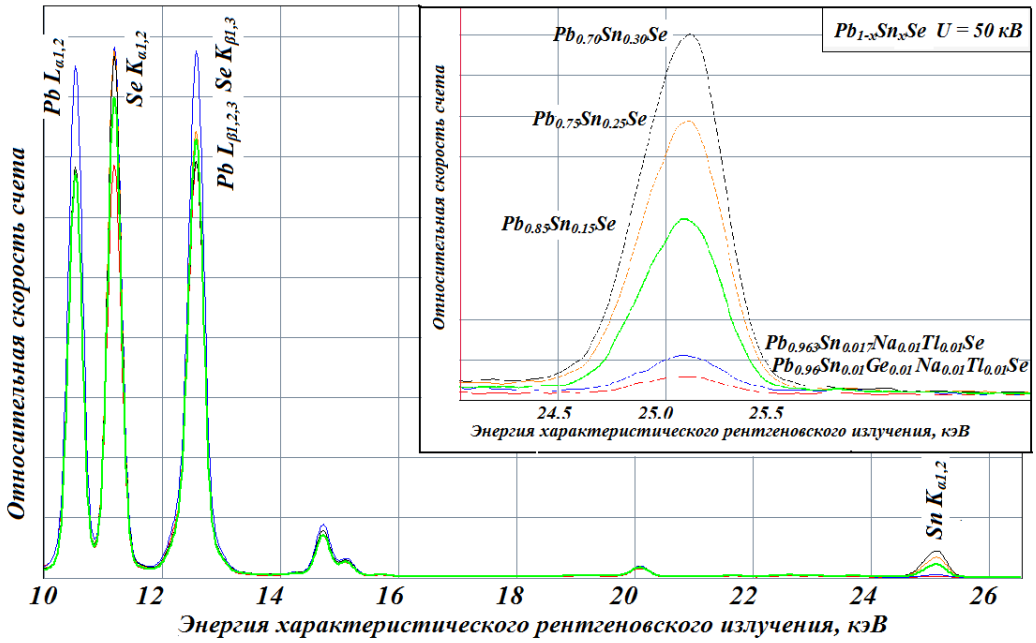


Рис. 2.16. Рентгенофлуоресцентные спектры свинца и сульфида при анодном напряжении рентгеновской трубки 50 кВ. Показано положение $K_{\alpha 1,2}$ и $K_{\beta 1,3}$ свинца и сульфида.

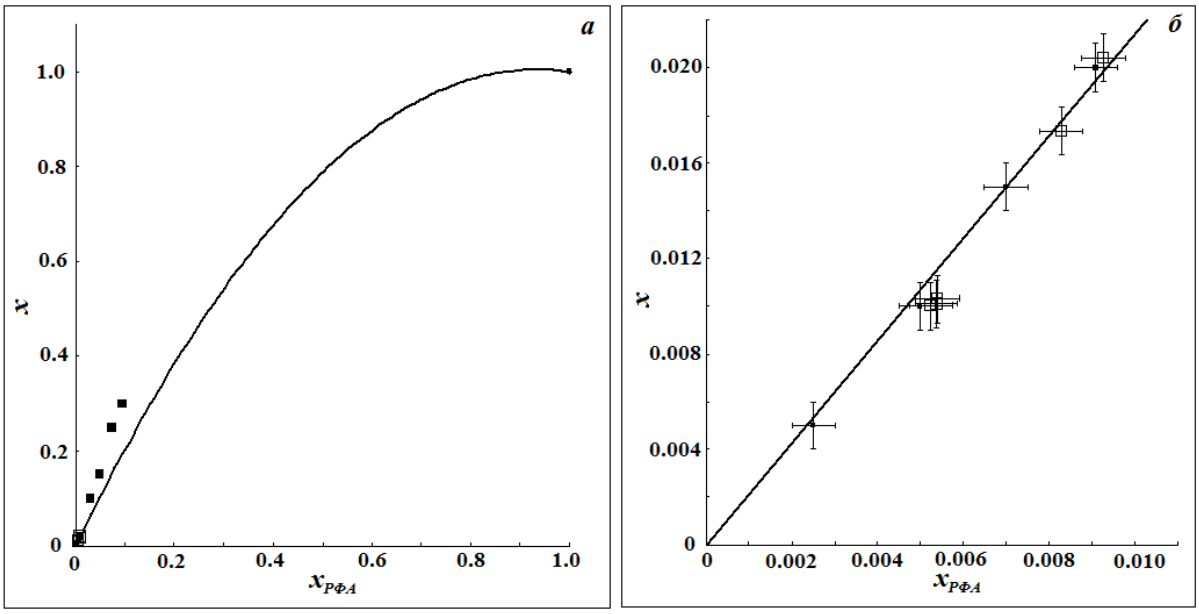


Рис. 2.17. Калибровочная зависимость $x = f(x_{РФА})$, полученная при облучении мишеней тормозным рентгеновским излучением для $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (сплошная линия), построенные по шести точкам (они обозначены черными квадратами, реперами служили состав свинец, $Pb_{0.995}Sn_{0.005}Se$, $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$, $Pb_{0.985}Sn_{0.015}Se$, $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Se$, олово) и аппроксимированная полиномом $x = -1.152x^2 + 2.152x$. Черными квадратами показаны значения x и $x_{РФА}$ для составов $Pb_{0.7}Sn_{0.3}Se$, $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Se$, $Pb_{0.85}Sn_{0.15}Se$, $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Se$, $Pb_{0.983}Sn_{0.017}Se$, $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$, чтобы продемонстрировать соответствие калибровочных соотношений $x = f(x_{РФА})$ составу твердых растворов.

Однако, как видно из рис. 2.17, данные x и $x_{РФА}$ для составов с большим содержанием олова ($Pb_{0.7}Sn_{0.3}Se$, $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Se$, $Pb_{0.85}Sn_{0.15}Se$) существенно отклоняются от калибровочной зависимости, что объясняется различием рентгеноспектральных характеристик свинца и олово. Поэтому, для исследования мы выбрали образцы составов с меньшим содержанием олова. Мы также проверили однородность состава стекол.

С этой целью рентгенофлуоресцентные спектры стекол $Ge_{1-x}Se_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$ измерялись в пяти точках поверхности – разброс значений параметров состава $x_{РФА}$, $y_{РФА}$ и $z_{РФА}$ не превышал ± 0.0002, что совпадает с погрешностью их измерений.

Выводы ко второй главе

1. Показана применимость методики РФА для количественного анализа состава образцов.

2. Предложены два способа количественного анализа методикой РФА

а) облучение тормозным рентгеновским излучением, если толщина образцов находится в области d≈0,1 мм

б) облучение электронным пучком если толщина не превышает d≈0,1 мкм.

3. Показанно, что линейность зависимостей $x = f(x_{РФА})$ удовлятворяет для образцов толщину анализируемого слоя не превыщающую d≈0,1 мкм. Для образцов с толщиной d≈0,1 мм зависимости $x = f(x_{РФА})$ удовлетворяют функции с квадратичными полиномами.

4. Предложено, для исключения разброса экспрементальных точек $x = f(x_{РФА})$ и x для стекол, вместо состава $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ представлять его в виде $As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$

5. Предложено для исследований выбирать образцы $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с составом с меньшим содержанием олова, что позволяет исключить существенные отклонения от калибровочной зависимости.

ГЛАВА 3. ОБМЕН ЭЛЕКТРОНАМИ МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В ХАЛЬКОГЕНИДАХ СТЕКЛА

Настоящая глава посвящена экспериментальному исследованию обмена электронами между U^-–дефектами образованными примесью олова в халькогенидных стеклах методом ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнским ядром ^{119mm}Sn. В начале главы изложена методика проведения мессбауэровской спектроскопии.

§3.1 Основы Мессбауэровского эксперимента

Мессбауэровский эксперимент включает: источник γ-квантов, испущенных без потери энергии на отдачу (безотдачных γ -квантов) ядерным изомером; поглотитель γ -квантов, способный без потери энергии на отдачу поглощать γ -кванты и детектор γ -квантов. Объектом исследований эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) служит источник γ -квантов, а в случае абсорбционной мессбауэровской спектроскопии (АМС) - поглотитель γ -квантов.

Для модуляции энергии безотдачных γ -квантов используется продольный (линейный) эффект Доплера – источник приводят в движение относительно поглотителя со скоростью ± V, так что энергия γ -квантов согласно продольному эффекту Доплера меняется на величину [19; С.440-448. 20; С. 162]

$$\Delta E = \pm E_o \frac{V}{c}, \tag{3.1}$$

где E_o – энергия изомерного перехода, c – скорость света в вакууме.

Мессбауэровские спектры (М-спектры) представляли собой зависимость числа импульсов N, зарегистрированных детектором, от номера канала r накопительного устройства ЭВМ $N(r)$. Спектры обрабатывались по специальной компьютерной программе (она имеется в качестве приложения к спектрометру) в предположении, что они представляют собой набор синглетов и дублетов. Подгоночными параметрами служили интенсивности сингле-

тов и дублетов, их изомерные сдвиги *IS*, величины квадрупольного расщепления *QS* и ширины линий G. Число синглетов и дублетов соответствовало числу неэквивалентных позиций, занятых мессбауэровским зондом. Согласие теоретического и экспериментального спектров оценивалось по критерию χ^2:

$$\chi^2 = \sum_r^n \frac{\left[N_r - N(r, b_1, b_2, ...b_k\right]^2}{N_r} \ , \qquad (3.2)$$

где N_r - $N(r,b_1,b_2,...b_k)$ - теоретический вид спектра; b_i - параметры спектра, статистический вес каждого канала равен обратной дисперсии, т.е. $1/N_r$.

Схемы распадов материнских ядер ^{119mm}Sn и ^{119}Sb приведена на рис. 3.1, а в табл. 3.1 сведены ядерные и атомные параметры мессбауэровского зонда ^{119}Sn.

Таблица 3.1.

Параметры мессбауэровского изотопа ^{119}Sn [19; С.440-448. 20; С. 162]

Изотоп	^{119}Sn
Содержание,%	8.58
E_o , кэВ	23.871
G_o, мм/с	0.3235
τ_o , нс	25.61
I_g	1/2
I_e	3/2
Q_g ,барн	0.00
Q_e ,барн	−0.06
1 мм/с =10^{-8} эВ	7.963
1 мм/с =МГц	19.25
Примечания: E_o - энергия изомерного перехода, G_o - естественная ширина спектральной линии, τ_o - время жизни мессбауэровского уровня, I_g - спин основного состояния, I_e - спин возбужденного состояния, Q_g - квадрупольный момент основного состояния, Q_e - квадрупольный момент возбужденного состояния.	

Радиоактивные изотопы ^{57}Co, ^{119mm}Sn поставляются компанией «Изотоп». Радиоактивный изотоп ^{197}Pt получали путем облучения металлической платины (обогащенной изотопом ^{196}Pt до 96%) потоком тепловых нейтронов ~ $5 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см^2 в течение 24 часов. Облученный препарат использовался без дополнительной обработки.

В своих химических соединениях олово проявляет две валентности – Sn^{2+} (двухвалентное олово, $4d^{10}5p^2$) и Sn^{4+} (четырехвалентное олово, $4d^{10}$, кристаллический зонд).

При нахождении ядер ^{119}Sn в окружении, локальная симметрия которого ниже кубической, М-спектр расщепляется на две компоненты («квадрупольный дублет») с расстоянием между компонентами, задаваемым соотношением

$$QS = \Delta = \frac{eQU_{zz}}{2}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} , \qquad (3.3)$$

где U_{zz} – главная компонента тензора (ГЭП) на ядре, η - параметр асимметрии тензора ГЭП [19; С.440-448. 20; С. 162].

Ядерные параметры ^{119}Sn не позволяют определять все параметры тензора ГЭП (т.е. определить раздельно величины eQU_{zz}, η и знак eQU_{zz}

Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре марки SM 4201 TERLAB (рис. 3.2). Спектрометр предназначен для автоматизированной регистрации АМ-спектров и ЭМ-спектров. Спектрометр обеспечивает автоматическое накопление спектров по 8192 каналам, запись на диск, цветное отображение накопленных спектров, диалоговый режим обработки данных. Основные технические данные: диапазон скорости движения штока доплеровского модулятора при постоянном ускорении ± 150 мм/с; отклонение закона изменения скорости движения штока доплеровского модулятора от линейного ± 0.08 %; воспроизводимость скорости движения штока доплеровского модулятора ± 3.5 мкм/с; дрейф канала нулевой скорости при изменении температуры ±0.03 (мм/с)/^{o}C; дрейф амплитуды скорости при изменении температуры ± 0.01(мм/с)/^{o}C; число каналов памяти для накопления одного спектра 4096.

Спектрометр состоит из двух доплеровских модуляторов, пропорционального детектора, сцинтилляционного детектора, блоков питания, двух блоков усилителя сигнала детекторов и дискриминатора. Мессбауэровский источник закреплялся на подвижной части электромеханического модулятора через шток и помещался в микропечь.

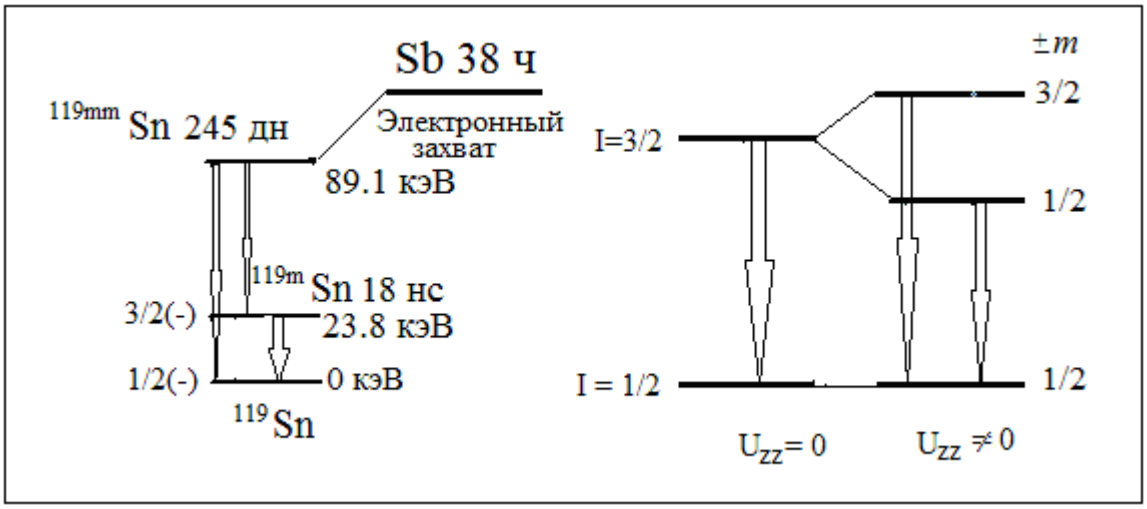


Рис. 3.1. Схемы распада радиоактивных изотопов ^{119mm}Sn и ^{119}Sb и схема расщепления ядерных уровней ^{119}Sn в электрическом поле [19; С.440-448]

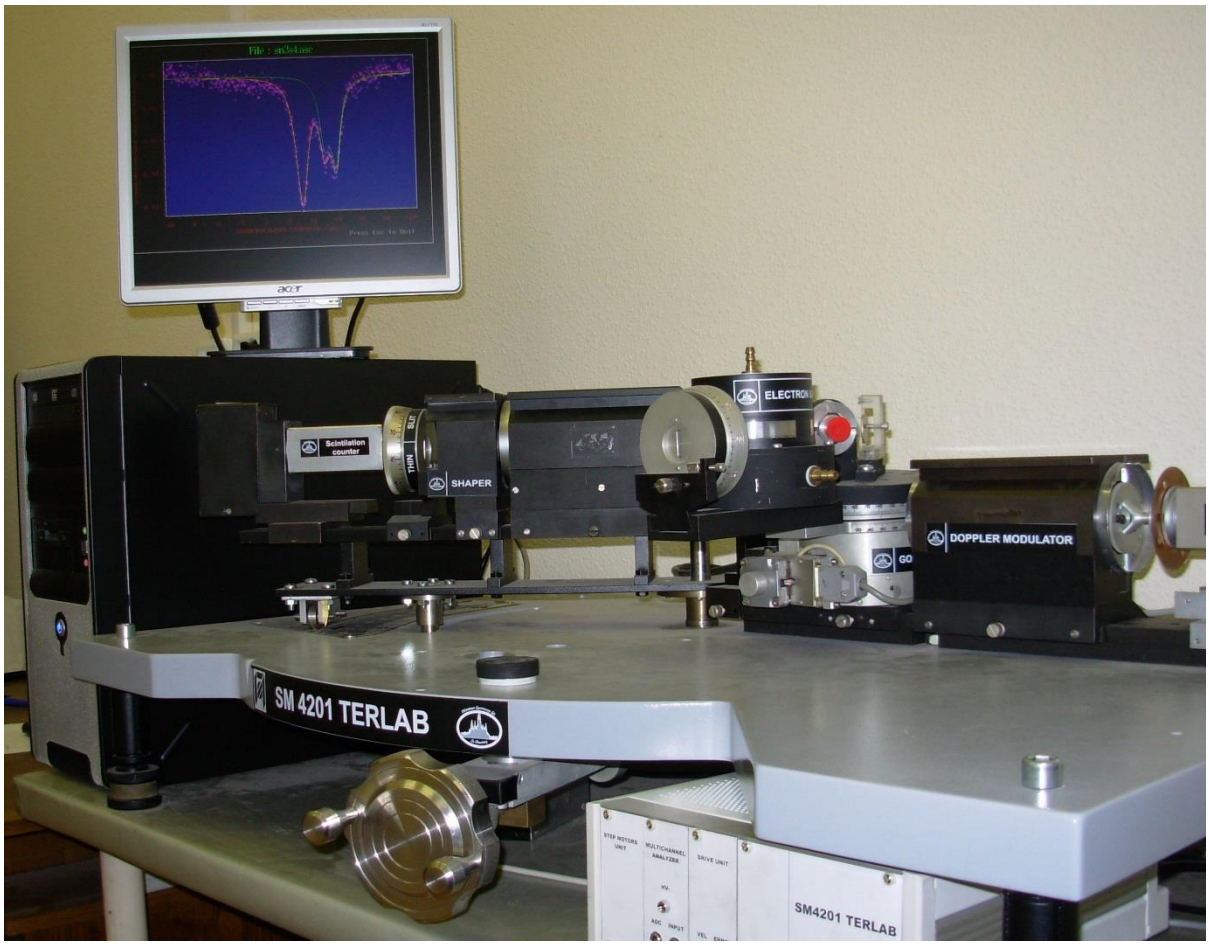


Рис. 3.2. Мессбауэровский спектрометр SM 4201 TERLAB

Для калибровки спектрометра использовались спектры с источником ^{57}Co (в Pd) и поглотителем α-Fe.

Изомерные сдвиги спектров приведены относительно спектра $Ca^{119}SnO_3$. Мессбауэровские источники с радиоактивными ядрами $^{119mm}Sn$ в PbS, $PbSe$, Ge_2S_3, Ge_3Se_3, синтезировали на основе облученного нейтронами изотопа ^{118}Sn (обогащение до 98%, поток нейтронов ~ 10^{15} см$^{-2}$с$^{-1}$ в течение шести месяцев). При синтезе мессбауэровских источников $^{119mm}Sn$ в стеклах As_2Se_3 - GeSe - SnSe применялся обогащенный до 96% изотоп ^{118}Sn (для уменьшения резонансного самопоглощения в источнике изотопом ^{119}Sn при использовании естественной смеси изотопов) в который добавлялся радиоактивный изотоп $^{119mm}Sn$ так, что концентрация $^{119mm}Sn$ была ~ 0.5 ат.%. Мессбауэровские источники ^{119}Sb PbS, $PbSe$, $As_{1-x}S_x$, $As_{1-x}Se_x$ синтезировали на основе безносительного препарата ^{119}Sb.

§3.2. Основные параметры Мессбауэровского эксперимента

Коэффициент Мессбауэра. Если силы между атомами в твердом теле (кристалле или стекле), носят гармонический характер, то доля безотдачных γ -квантов (коэффициент Мессбауэра) может быть записана [19; С.440-448. 20; С. 162]:

$$f = \exp\left[-\frac{E_o^{\,2}}{2hMc}\right]\int \frac{g(\nu)}{\nu}\ \mathrm{ctg}\frac{h\nu}{2kT}\mathrm{d}\nu \qquad (3.4)$$

где E_o − энергия гамма-квантов, M − масса ядра, испускающего (или поглощающего) γ-квант, $g(\nu)$ − спектральная плотность колебаний мессбауэровского атома в кристаллической решетке, T − температура измерения спектра, h − постоянная Планка, k − постоянная Больцмана, c − скорость света.

Из последнего соотношения следует, что величина f уменьшается с ростом температуры. В частности, повышение температуры измерения мессбауэровских спектров приводит к существенному возрастанию

предельной концентрации мессбауэровского атома в материале, которое может быть зарегистрировано в спектре (например, для МС на ядрах ^{119}Sn в халькогенидах свинца $Pb_{1-x}Sn_x$(S,Se) при измерении спектров при 500 К возможно использование только образцов с $x \geq 0.005$)

Естественная ширина уровня возбужденного ядра (изомера), имеющего время жизни τ_o, определяется как [19; С.440-448. 20; С. 162]

$$G_o = \frac{h}{\tau_o}. \qquad (3.5)$$

Экспериментальные мессбауэровские спектры имеют ширину на полувысоте $G \geq 2G_o$, что связано с конечной поверхностной плотностью поглотителя, неразрешенным квадрупольным расщеплением, неоднородным изомерным сдвигом и аппаратурным уширением. В частности, повышение температуры сопровождается появлением уширения за счет диффузионного движения атомов («диффузионное уширение»).

В случае, если мессбауэровский изотоп в источнике и поглотителе находится в различных химических состояниях (различные валентные или координационные состояния), то при одинаковой дебаевской температуре источника и поглотителя и одинаковой их температуре энергии изомерного перехода в источнике и поглотителе различаются на величину изомерного сдвига [19; С.440-448. 20; С. 162]:

$$IS = \delta = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \left[\rho_s - \rho_a\right]\left(R_e^{\,2} - R_g^{\,2}\right) \qquad (3.6)$$

здесь Ze - заряд ядра, R_g, R_e - радиусы ядра в основном и возбужденном состояниях, ρ_s и ρ_a − электронные плотности на ядре-источнике и ядре-поглотителе.

Изомерный сдвиг для случая изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn позволяет надежно определять валентное состояние мессбауэровского атома.

Для мессбауэровских атомов в твердом теле следует учитывать беспорядочное тепловое движения атомов, которое приводит к тому, что скорости атомов-излучателей и атомов-поглотителей меняют величину и

направление с частотой $10^{12} \div 10^{13}$ c^{-1} (частота колебаний атомов решетки). В итоге, за время ~ $10^{-7} – 10^{-8}$ с (время жизни мессбауэровских изомеров ^{57m}Fe и ^{19m}Sn) происходит $10^4 – 10^6$ раз изменение частоты (энергии) испускаемых γ-квантов, причем для изменения частоты испущенных квантов можно записать [19; С.440-448. 20; С. 162]

$$\nu = \nu_o \left[1 + \frac{<V^2>}{2c^2} \right] \tag{3.7}$$

здесь $<V^2>$ - средний квадрат скорости атомов в твердом теле.

При колебании атомов в твердом теле член первого порядка по скорости (продольный эффект Доплера) усредняется, однако квадратичный член (релятивистский эффект Доплера) отличен от нуля, причем выражение для релятивистского доплеровского сдвига D имеет вид [13; С.40. 14; С. 419. 15; С. 1065]

$$D = -\frac{9}{16}\frac{k\Delta\theta}{Mc^2} + \frac{3}{2}\frac{k\Delta T}{Mc^2}\ f\left(\frac{\Delta T}{\Delta\theta}\right), \tag{3.8}$$

где $D = \upsilon_o - \upsilon$, υ_o – частота γ-квантов, испускаемых источником, υ - частота γ-квантов, воспринимаемая приемником, M - масса изомера, θ - температура Дебая, $F\left(\frac{T}{\theta}\right)$- функция Дебая, ΔT - разность температур источника и поглотителя, Δθ - разность дебаевских температур источника и поглотителя.

Для случая, когда химические формы и температура источника и поглотителя различны, то энергии изомерного перехода в источнике и поглотителе различаются на величину центрального сдвига

$$S = IS + D. \tag{3.9}$$

Если локальная симметрия мессбауэровского атома ниже кубической, то мессбауэровский спектр расщепляется на несколько компонент из-за взаимодействия квадрупольного момента ядра Q с диагонализированным тензором градиента электрического поля (ГЭП) на ядре, который определяется двумя

параметрами: U_{zz} − главной компонентой тензора ГЭП U_{zz} и параметром асимметрии тензора ГЭП $\eta = \frac{U_{xx} - U_{yy}}{U_{zz}}$ (здесь U_{xx}, U_{yy} и U_{zz} − компоненты диагонализированного тензора ГЭП, $|U_{xx}| \le |U_{yy}| \le |U_{zz}|$, x, y, z - главные оси диагонализированного тензора ГЭП).

Для изомерного перехода со спинами I = 3/2 и 1/2 (изотопы ^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{197}Au) уровень одного из ядер со спином 3/2 расщепляется на два подуровня и в мессбауэровском спектре появляются две линии с расстояниями между ними [19; С.440-448. 20; С. 162]

$$QS = \Delta = \frac{1}{2} eQU_{zz} \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2}, \qquad (3.10)$$

здесь $C = eQU_{zz}$ − постоянная квадрупольного взаимодействия.

Таким образом, при проведении исследований полупроводниковых структур на основе эмиссионной мессбауэровской спектроскопии необходимо учитывать долю безотдачных γ -квантов (коэффициент Мессбауэра) и уширение мессбауэровских спектров и эффекты Доплера.

§3.3. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия

Для АМС чувствительность по изотопу не превышает, как правило, 0.05 ат.%. В случае ЭМС чувствительность достигает 10^{-7} ат.%. Последнее обстоятельство является важным достоинством методики: введение зонда в столь малых концентрациях не сказывается на структурных параметрах материала (симметрии локального окружения мессбауэровского зонда) и информация ЭМС относится к "невозмущенной" решетке. Однако ЭМС имеет и недостатки.

Информация ЭМС носит двойственный характер − она относится к «материнскому» атому (долгоживущему радиоактивному изотопу, распад которого приводит к образованию мессбауэровского зонда – «дочернего» атома), если нас интересует положение мессбауэровского зонда в решетке

или в структурной сетке секла, и относится к «дочернему» атому, если исследуется электронное состояние зонда.

Радиоактивный распад материнского атома, приводящий к образованию возбужденного состояния ядра мессбауэровского изотопа (мессбауэровского изомера), может привести к смещению материнского атома в решетке и стабилизации дочернего атома в другом координационном состоянии, нежели это было для материнского атома («пост-эффекты ядерных превращений») и это может затруднить интерпретацию результатов.

Ниже мы рассмотрим пост-эффекты ядерных превращений для случая электронного захвата (^{119}Sb) и конвертированного изомерного перехода (^{119mm}Sn). При удалении электрона из K-оболочки в процессе электронного захвата или конвертированного изомерного перехода образуется однократно ионизованный возбужденный атом. Это возбуждение снимается либо путем радиационных переходов (что приводит к перемещению вакантного места из K-оболочки в L-оболочку, затем в M-оболочку и т. д.), либо путем эмиссии Оже-электронов (что приводит к дальнейшей ионизации атома). Поскольку имеются различные пути развития каскадов вакансий, то конечные зарядовые состояния атомов оказываются неодинаковыми и образуется спектр зарядов.

Накопление положительного заряда на отдельном атоме кристалла вызывает силы электростатического отталкивания, и локальное окружение многозарядного иона оказывается в «возбужденном» состоянии. Дальнейшее поведение такого иона зависит от матрицы, в которой происходит ядерный процесс: он взаимодействует с окружающей средой, переходя в устойчивые формы (формы стабилизации).

Для получения информации о пост-эффектах ядерных превращений с помощью мессбауэровской спектроскопии следует проводить сравнение эмиссионных и абсорбционных спектров, так как последние позволяют идентифицировать равновесные состояния мессбауэровских атомов. Если эмиссионные и абсорбционные спектры идентичны, то, очевидно, отсутствуют пост-эффекты ядерных превращений и дочерние атомы

стабилизируются в равновесных состояниях. Если же в эмиссионных спектрах наблюдаются линии, отличные от линий в абсорбционных спектрах, то это является прямым доказательством существования пост-эффектов ядерных превращений – дочерние атомы стабилизируются в зарядовых формах, отличных от зарядовых форм равновесного состояния. Такое сравнение наиболее эффективно для случая мессбауэровских уровней, образующихся в результате конвертированного изомерного перехода, т. е. когда химическая природа материнских и дочерних атомов идентична (наиболее типичный случай - образование мессбауэровского уровня ^{119m}Sn из ^{119mm}Sn). Для случая мессбауэровских уровней, образующихся в результате электронного захвата (например, образование мессбауэровского уровня ^{119m}Sn из ^{119}Sb и ^{119m}Te), такое сравнение оказывается невозможным по двум причинам: во-первых, растворимость атомов мессбауэровского изотопа в исследуемом веществе ниже чувствительности АМС, и, во-вторых, материнские атомы и дочерние атомы имеют разные положения в решетке исследуемого вещества, и, естественно, абсорбционные спектры не несут информации о состоянии дочерних атомов в положении материнских атомов.

Многочисленные исследования продемонстрировали, что пост-эффекты вероятны лишь в молекулярных кристаллах, склонных к процессам радиационного разложения, тогда как в ионных и ковалентных полупроводниках данные ЭМС совпадают с данными абсорбционного варианта спектроскопии [3; С.499].

§3.4. Обмен электронами между U^- –дефектами олова в халькогенидных стеклах

Согласно литературным данным [48; С.438-445. 49; С.1429-1433. 50; С.23-26. 51; С.645-649] абсорбционные мессбауэровские спектры ^{119}Sn стекол системы $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ в общем случае при 80 К представляют собой суперпозицию одиночной уширенной линии, отвечающей четырехвалентному шести координированному олову Sn_6^{4+}, и квадрупольного дублета,

отвечающего двухвалентному трехкоординированному олову Sn_3^{2+}. Центральные сдвиги и квадрупольные расщепления спектров Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+} не зависят от состава стекол, но отношение площадей под спектрами Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+} от состава стекол зависят (доля Sn_6^{4+} растет с ростом концентрации As_2Se_3).

Для исследования процесса электронного обмена между разновалентными состояниями олова желательно иметь в структуре стекол примерно одинаковые концентрации центров Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+}, т.е. P ~ 0.5, где

$$P = \frac{S_{Sn_3^{2+}}}{S_{Sn_3^{2+}} + S_{Sn_6^{4+}}}, \qquad (3.11)$$

где $S_{Sn_3^{2+}}$ и $S_{Sn_6^{4+}}$ – площади под спектрами Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+}.

На рис. 3.3 представлены абсорбционные мессбауэровские спектры стекол при 80 К, содержащие в шихте 10 мол.% SnSe и 20, 30, 40 или 70 мол.% As_2Se_3 − видно, что требование P ~ 0.5 выполняется для стекла $(As_2Se_3)_{0.3}(GeSe)_{0.6}(SnSe)_{0.1}$ (при 80 К получено P = 0.43(2)).

Для этого состава получено и максимальное значение температуры стеклования T_g =217(3)°C (измерение мессбауэровских спектров в области $T > T_g$ приводит к уширению спектральных линий и резкому уменьшению амплитуды спектра). Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ стекла $(As_2Se_3)_{0.3}(GeSe)_{0.6}(SnSe)_{0.1}$ в интервале температур 80 ÷ 480 К (рис. 3.4) представляют собой суперпозицию квадрупольного дублета (при 80 К S = 3.56(2) мм/с, Δ = 0.73 (3) мм/с, G = 0.85(3) мм/с), отвечающего центрам Sn_3^{2+}, и одиночной линии (при 80 К S = 1.69(2) мм/с, G = 1.15(3) мм/с), отвечающей центрам Sn_6^{4+}, причем при 80 К P = 0.42(2).

Исходя из того, что локальная симметрия центров двухвалентного и четырехвалентного олова различаются, и в спектрах не наблюдается линия, относящаяся к центрам Sn^{3+}, сделан вывод, что олово в структурной сетке стекла образует двухэлектронные центры амфотерного типа с отрицатель ной

корреляционной энергией (Sn_3^{2+} отвечает однократно ионизованному акцепторному центру, Sn_6^{4+} − однократно ионизованному донорному центру, а нейтральное состояние Sn^{3+} является неустойчивым).

С повышением температуры параметры спектров Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} изменяются слабо и можно сделать вывод об отсутствии процесса электронного обмена между центрами Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+}. По-видимому, нахождение центров Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} в различных координационных состояниях затрудняет реализацию электронного обмена. Повышение температуры сопровождается уменьшением относительной интенсивности линии Sn_6^{2+} (при 480 К P = 0.23(4)) , что объясняется более резкой температурной зависимостью доли без отдачных процессов для соединений двухвалентного олова по сравнению с соединениями четырехвалентного олова.

Растворимость олова в стеклообразных сплавах Ge_2S_3 и Ge_2Se_3 составляет ~ 1 ат.% и олово стабилизируется в структурной сетке стекла в валентных и координационных состояниях Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+}, если закалка расплава проводится от 950°С на металлическую плиту. Поэтому имеется возможность использовать эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию на изотопах ^{119mm}(^{119m}Sn) для обнаружения процесса электронного обмена между состояниях Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+}. Были синтезированы стекла Ge_2S_3 и Ge_2Se_3, содержащие ~ 0.5 мол.% SnS_2 (или $SnSe_2$). Как видно на рис. 3.5, в интервале температур 80 ÷ 410 К (для сульфида германия) и 80 ÷ 550 К параметры спектров Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} изменяются слабо и можно сделать вывод об отсутствии процесса электронного обмена между центрами Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} (повышение температуры сопровождается уменьшением относительной интенсивности линии Sn_3^{2+}, что объясняется более резкой температурной зависимостью доли безотдачных процессов для соединений двухвалентного олова по сравнению с соединениями четырехвалентного олова).

ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнским ядром ^{119}Sb. Учитывая, что

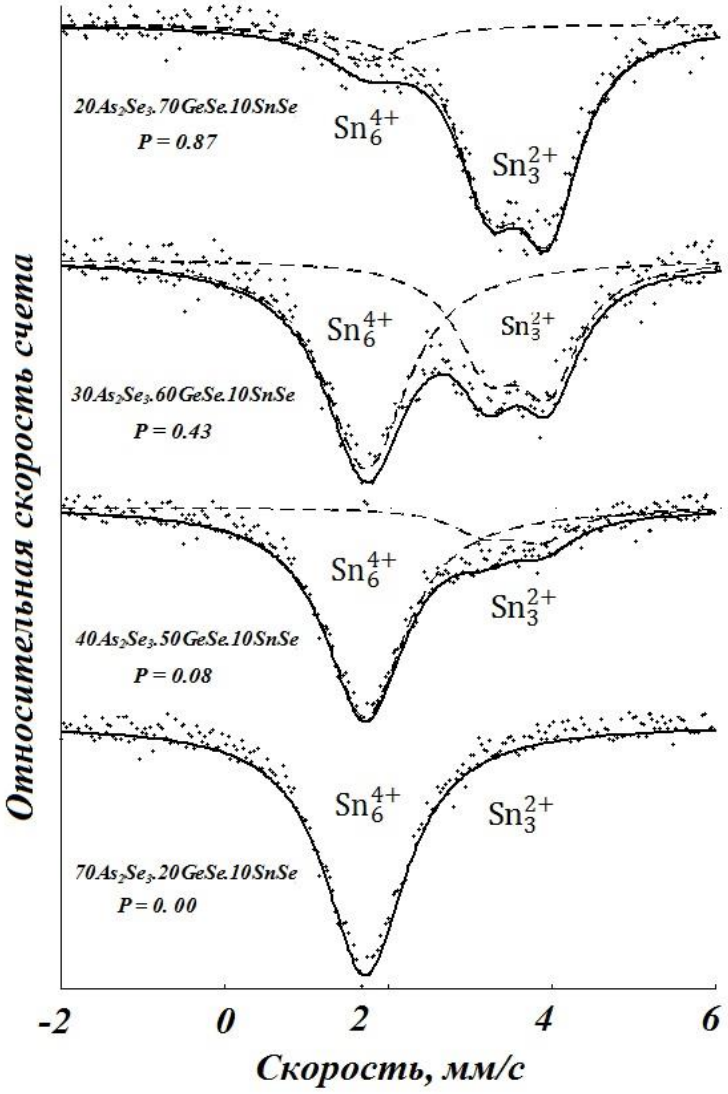


Рис. 3.3. Абсорбционные мессбауэровские спектры ^{119}Sn стеклообразных сплавов $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ при 80 К. Закалка расплава проводилась от 950°С на воздухе. Показано положение квадрупольного дублета и одиночной линии, отвечающих центрам Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+}.

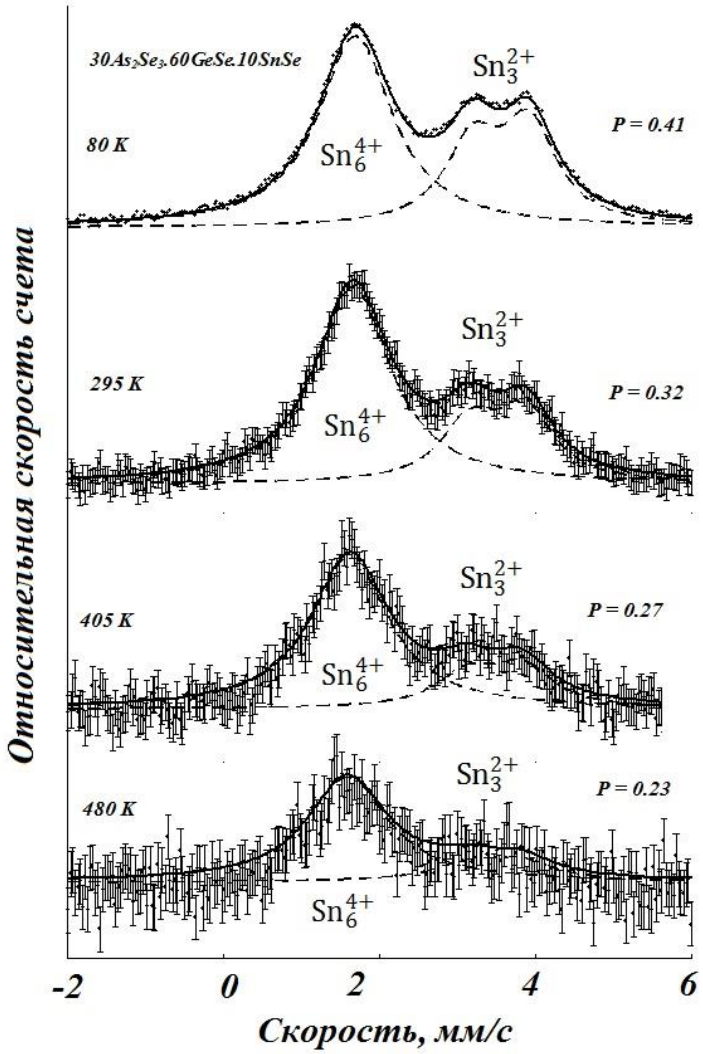


Рис. 3.4. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{1119mm}Sn(^{119m}Sn)$ стеклообразного сплава $(As_2Se_3)_{0.3}(GeSe)_{0.6}(SnSe)_{0.1}$ при различных температурах. Закалка расплава проводилась от 950°С на воздухе. Показано положение квадрупольного дублета и одиночной линии, отвечающих центрам Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+}.

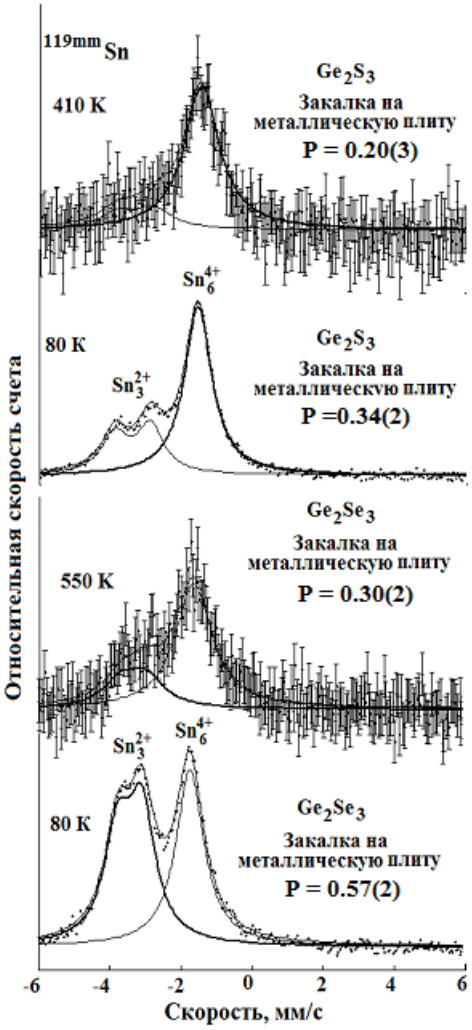


Рис. 3.5. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{1119mm}Sn(^{119m}Sn)$ стеклообразных сплавов Ge_2S_3 и Ge_2Se_3, содержащих 0.5 мол.% SnS_2 или $SnSe_2$ при различных температурах. Закалка расплава проводилась от 950° С. Показано положение квадрупольного дублета и одиночной линии, отвечающих центрам Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+}.

мышьяк и сурьма находятся в главной подгруппе пятой группы таблицы Д.И. Менделеева и их химические свойства близки (одинаковые валентности в халькогенидах мышьяка и сурьмы, а также близость структур этих соединений) следует ожидать вхождение материнского изотопа ^{119}Sb в узлы мышьяка структурную сетку стекол As_xS_{1-x} и As_xSe_{1-x}, образованную атомами мышьяка. Хотя в работах [66; С.1012-1019. 67; С.134114. 68; С.282-834] были получены эмиссионные мессбауэровские спектры на изотопах $^{119}Sb(^{119m}Sn)$, однако оставалось много проблем с получением стекол, содержащих оптимальное соотношение валентных состояний олова.

Объектами исследований служили стеклообразные сплавы As_xS_{1-x} ($As_{0.45}S_{0.55}$, $As_{0.4}S_{0.6}$, $As_{0.286}S_{0.714}$ и $As_{0.2}S_{0.8}$) и As_xSe_{1-x} ($As_{0.6}Se_{0.4}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$ $As_{0.2}Se_{0.8}$). Мессбауэровские источники ^{119}Sb готовили путем сплавления готовых образцов с безносительным препаратом ^{119}Sb, так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы в образцах не превышала 10^{17} см$^{-3}$.

Мессбауэровские спектры $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ всех стекол представляют собой наложение одиночной линии и дублета (рис. 3.6 *а, б*). Уширенная линия (G = 1.16(3) мм/с) имеет центральный сдвиг (S = 1.44(3) мм/с для сульфидных стекол и S = 1.74(3) мм/с для селенидных стекол) типичен для шести координированных соединений четырехвалентного олова (Sn_6^{4+}) с серой (S = 1.30(1) мм/с) и селеном (S = 1.65(1) мм/с). Плохо разрешенный дублет имеет квадрупольное расщепление (QS = 0.76(3) мм/с для сульфидных стекол и QS = 0.55(3) мм/с для селенидных стекол) и центральный сдвиг (S = 3.93(2) мм/с для сульфидных стекол и QS = 3.83(2) мм/с для селенидных стекол) типичные для трехкоординированных соединений двухвалентного олова (Sn_3^{2+}) с серой (S = 3.44(1) мм/с, QS = 0.90(1) мм/с) и селеном (S = 3.45(1) мм/с, QS = 0.65(1) мм/с). Доля центров Sn_6^{4+}, рассчитанная по соотношению (3.11), зависит как от состава стекол (она уменьшается с увеличением содержания в стекле атомов халькогена, (см. рис. 3.6), так и от режима

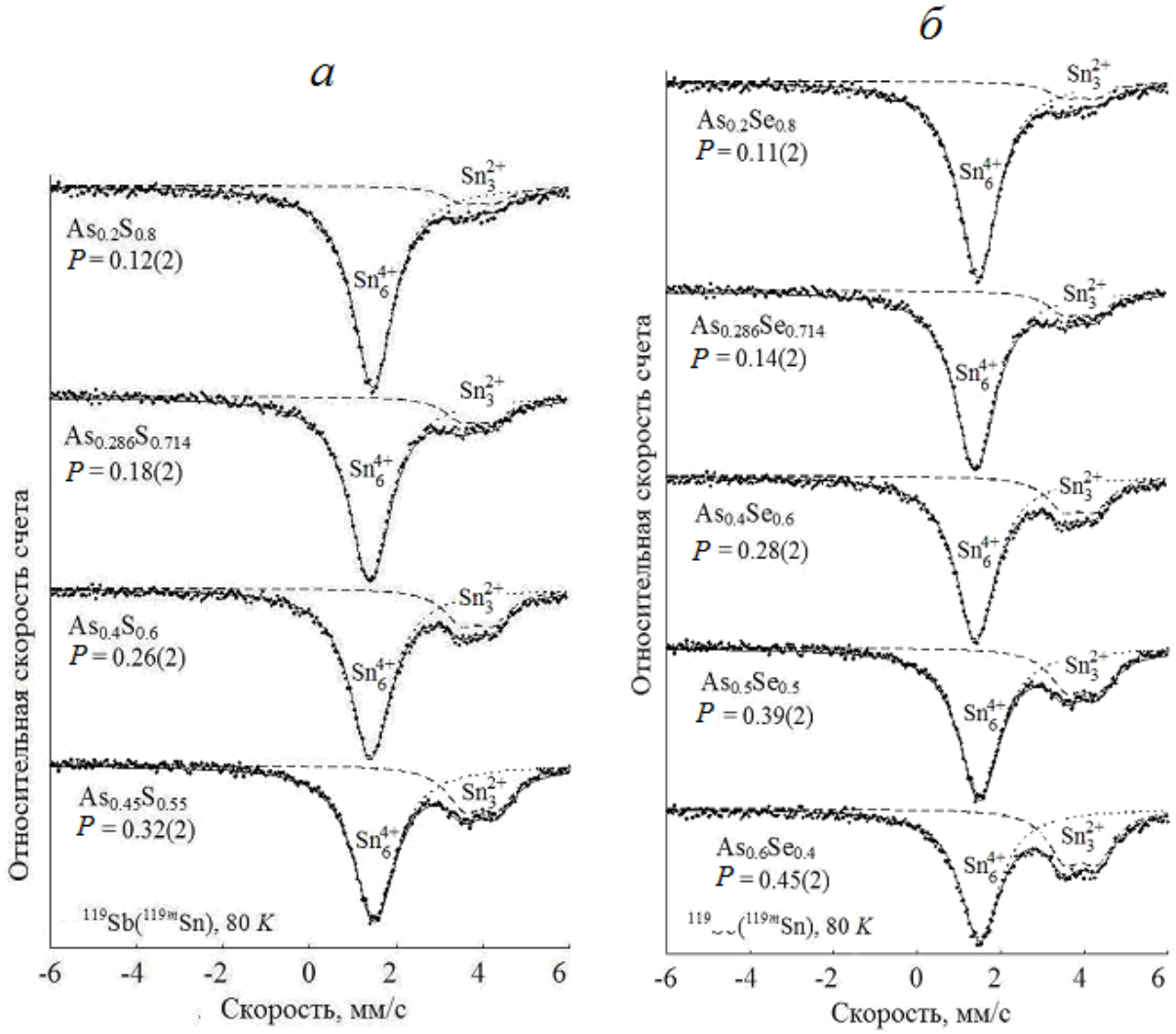


Рис. 3.6(а). Мессбауэровские спектры $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ стеклообразных сульфидов. Закалка расплава проводилась от 700°С на воздухе. Показано разложение экспериментальных спектров на синглет, отвечающий центрам Sn_6^{4+}, и квадрупольный дублет, отвечающий центрам Sn_3^{2+}. На спектрах приведены значения Р – доли двухвалентного олова в спектре.

(б) Мессбауэровские спектры $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ стеклообразных селенидов мышьяка. Закалка расплава проводилась от 700°С на воздухе. Показано разложение экспериментальных спектров на синглет, отвечающий центрам Sn_6^{4+}, и квадрупольный дублет, отвечающий центрам Sn_3^{2+}. На спектрах приведены значения Р – доли двухвалентного олова в спектре.

закалки (она увеличивается при увеличении температуры расплава и при увеличении скорости закалки, см. рис. 3.7).

При интерпретации мессбауэровских спектров As_xS_{1-x}:^{119}Sb и As_xSe_{1-x}:^{119}Sb, учитывая малую концентрацию атомов сурьмы в исследованных соединениях, мы исходили из предположения изовалентного замещения атомами трехвалентной сурьмы атомов трехвалентного мышьяка в структурной сетке стекла.

Однако в случае материнских ядер ^{119}Sb образованию мессбауэровского уровня ^{119m}Sn предшествует электронный захват и испускание нейтрино. Поскольку максимальная энергия отдачи для дочернего зонда ^{119m}Sn в этом случае составляет ~ 1.4 эВ, то ионы олова остаются в узлах, занятых атомами сурьмы и, следовательно, параметры эмиссионных мессбауэровских спектров As_xS_{1-x}:^{119}Sb и As_xSe_{1-x}:^{119}Sb отражают зарядовое состояние атомов ^{119m}Sn, локализованных в узлах, занятых атомами мышьяка. Электронный распад ^{119}Sb сопровождается также оже-процессом и появлением высокозаряженных дочерних атомов ^{119m}Sn. Эти ионы за время, много меньшее $\tau_o \approx 18$ нс, переходят в зарядовое состояние, отвечающее за-рядовому состоянию материнских атомов ^{119}Sb. Поскольку состояние Sn^{3+} не характерно для соединений олова, то протекает процесс

$$2Sn^{3+} \rightarrow Sn^{2+} + Sn^{4+}, \qquad (3.12)$$

который проявляется в мессбауэровских спектрах в виде линий, отвечающих состояниям Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+}. Реакция (3.12) описывает поведение двухэлектронных центров с отрица-тельной корреляционной энергией, причем состояние Sn_3^{2+} в мессбауэровских спектрах стекол отвечает однократно ионизованному акцептору, состояние Sn_6^{4+} отвечает однократно ионизованному донору, а неустойчивое состояние Sn^{3+} представляет собой нейтральное состояние амфотерного двухэлектронного центра олова с

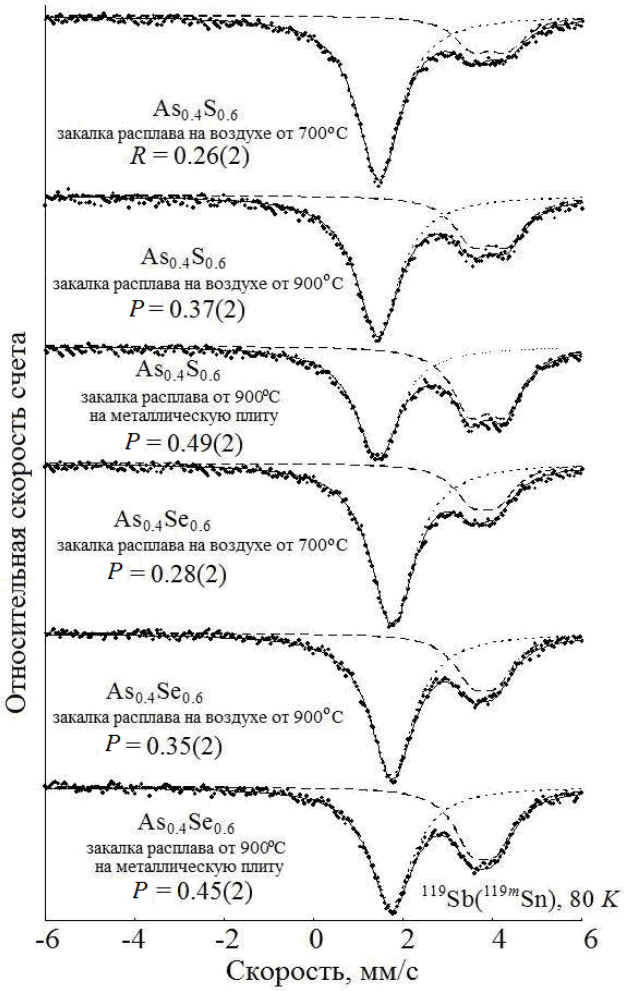


Рис. 3.7. Мессбауэровские спектры $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ стеклообразных $As_{0.4}S_{0.6}$ и $As_{0.4}Se_{0.6}$, полученных в различных режимах закалки расплава. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+}. На спектрах приведены значения P – доли двухвалентного олова в спектре.

отрицательной корреляционной энергией. Влияние состава стекол на соотношение концентраций центров Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} может быть объяснено в рамках модели, согласно которой избыточные атомы халькогена (по отношению к стехиометрическим составам As_2S_3 и As_2Se_3) в структуре стекол порождают мелкие электрически активные центры акцепторного типа [6; С.485]. Тогда увеличение концентрации халькогена должно приводит к изменению заселенностей состояний Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+}. Именно это мы и наблюдали в мессбауэровских спектрах. Электрическая активность центров олова подтверждается зависимостью тонкой структуры спектров $As_{0.4}Se_{0.6}$:^{119}Sb от режима закалки – повышение температуры расплава и увеличение скорости закалки приводить к увеличению концентрации электрически активных точечных дефектов стекла (типа оборванных химических связей) и к изменению заселенности состояний Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+}.

Таким образом, в согласии с данными [66; С.1012-1019. 67; С.134114. 68; С.282-834], примесные атомы ^{119m}Sn, образующиеся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в структуре стекол мышьяк-сера и мышьяк-селен, локализуются в узлах мышьяка, имеют в своем локальном окружении только атомы халькогена и играют роль двухэлектронных амфотерных центров с отрицатель-ной корреляционной энергией – нейтральное состояние центра Sn^{3+} неустойчиво и распадается на однократно ионизованное состояние донорного центра Sn_6^{4+} и однократно ионизованное акцепторное состояние Sn_3^{2+}. Было показано, что наиболее оптимальное соотношение между двумя валентными состояниями олова может быть получено для стехиометрических составов As_2S_3 и As_2Se_3 при закалке расплавов на металлическую плиту (в мессбауэровских спектрах стекол преобладает состояние четырехвалентного олова и содержание Sn_3^{2+} растет с ростом скорости закалки расплава). На рис. 3.8 (*а*) представлены эмиссионные мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{19}Sb в стеклообразном сульфиде мышьяка As_2S_3 – спектры состоят из синглета,

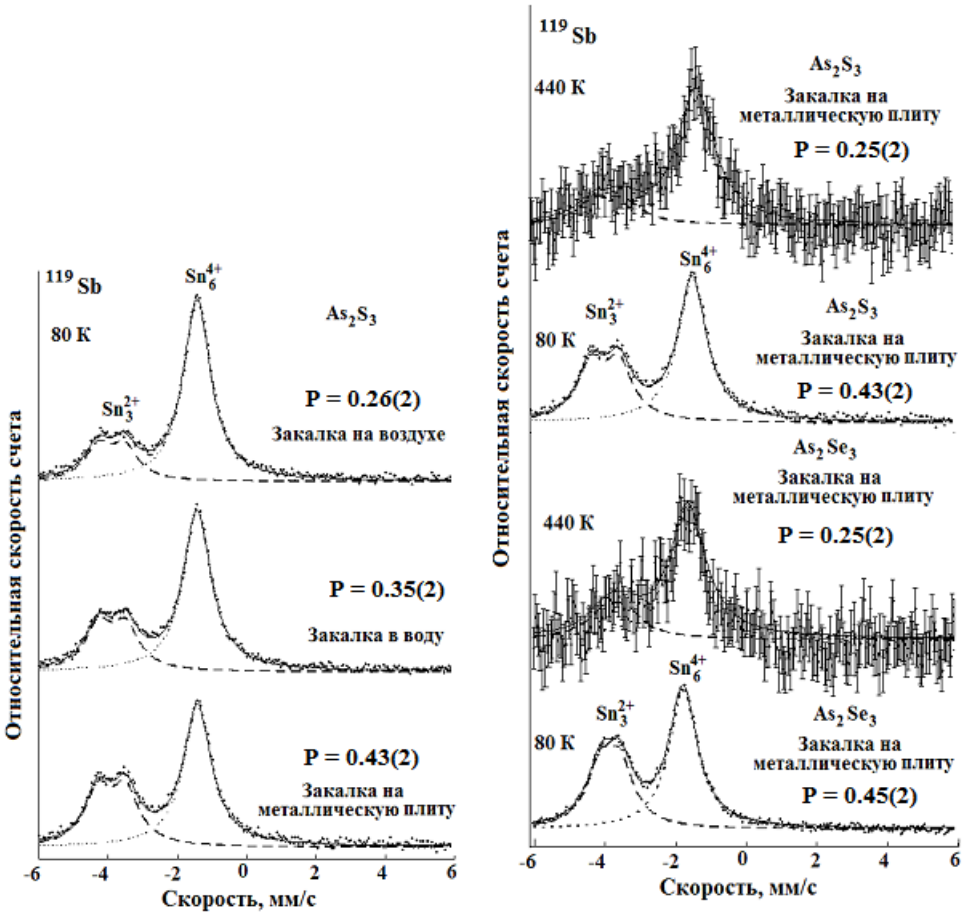


Рис. 3.8 (а). Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119}Sb стекол As_2S_3, полученные при различных скоростях закалки расплава. Закалка расплава проводилась от 700°C. На спектрах приведены значения P – доли двухвалентного олова в спектре.

(б) Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119}Sb стекол As_2S_3 и As_2Se_3 в температурном интервале 80÷440 K. Закалка расплава проводилась от 700°C. На спектрах приведены значения P – доли двухвалентного олова в спектре.

отвечающего центрам Sn_6^{4+}, и квадрупольного дублета, отвечающего центрам Sn_3^{2+}, причем доля четырех-валентного олова возрастает по мере возрастания скорости закалки расплава. Аналогичная картина наблюдается для мессбауэровских спектров изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119}Sb в стеклообразном As_2Se_3. Это объясняется сильной температурной зависимостью коэффициента Мессбауэра для соединений двухвалентного олова).

Однако, как видно из рис. 3.8 (*б*), в температурном интервале 80÷440 К в спектрах стекол As_2S_3 и As_2Se_3 присутствуют оба состояния олова, а расстояние между спектральными линиями этих состояний не зависит от температуры, т.е. отсутствует электронный обмен между Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} в структуре стеклообразных сульфида и селенидов мышьяка.

Выводы к третьей главе

1. Показана применимость эмиссионных мессбауэровских спектров на изомере ^{119m}Sn с материнским ядром $^{119mm}Sn$ и для ^{119}Sb исследованных зарядовых состояний разного типа в стеклообразных сплавах.

2. Показано, что в структурной сетке стеклообразных сплавов $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ олово образует двухэлектронные центры амфотерного типа Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+} с отрицательной корреляционной энергией.

3. Установлено, что в структуре стеклообразного сульфида и селенида мышьяка в температурном интервале 80÷440 К электронный обмен между центрами Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+}, а также центральный сдвиг мессбауэровских спектров не наблюдается.

4. Показано, что в стеклообразных As_2S_3 и As_2Se_3 образцах доля четырёхвалентного олова Sn_6^{4+} возрастает быстрее по сравнению с двухвалентным оловом Sn_3^{2+}.

ГЛАВА 4. ОБМЕН ЭЛЕКТРОНАМИ МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В ХАЛЬКОГЕНИДАХ СВИНЦА

В четвертой главе исследуется механизм электронного обмена между зарядовыми состояниями и центральный сдвиг мессбауэровских спектров в зависимости от температуры. Кроме этого, определены энергия активации обмена между зарядовыми состояниями.

§4.1. Обмен электронами между U^-–дефектами олова в сульфиде свинца

§4.1.1. ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнским ядром ^{119mm}Sn

Согласно литературным данным [33; 1414-1419. 34; С.1335-1337. 35; С. 927-929. 39; С.1928-1933. 94; С.1172-1179. 95; С.437-440. 96; С.297-307. 97; С.1928-1933. 98; С.1434-1439; 99; С.14-16. 100; С.1321-1322. 102; С.20-22], нейтральные центры олова PbS можно получить в электронном материале. Таким материалом в наших исследованиях служил состав $Pb_{0.99}Sn_{0.01}S$ (свинец образует в PbS одноэлектронные уровни, лежащие в зоне проводимости, так что указанные образцы были электронными и вырожденными: в области температур 80÷295 К концентрация носителей не зависела от температуры и была ~ $3\cdot10^{19}$ см$^{-3}$). Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119mm}Sn таких образцов в области температур 80÷ 900 К представляли собой синглеты (рис. 4.1), центральный сдвиг (ЦС) которых лишь незначительно зависит от температуры (S = 3.71 ÷ 3.44 мм/с в области температур 80 ÷ 900 К) и близок к ЦС мессбауэровского спектра на ядрах ^{119}Sn соединения SnS, в котором олово двухвалентно и шести координировано (S = 3.44(2) мм/с, QS = 0.91(3) мм/с, G = 0.81(2) мм/с при 80 К). Согласно величинам ЦС эти спектры соответствуют олову в двухвалентном состоянии и с координационным числом 6 (Sn_6^{2+}), которые донорному U^-– дефектами в нейтральном состоянии, образованному оловом в свинцовой подрешетке PbS. Ионизованные донорные U^-–дефекты, образованные оловом согласно [33; 1414-1419. 34; С.1335-

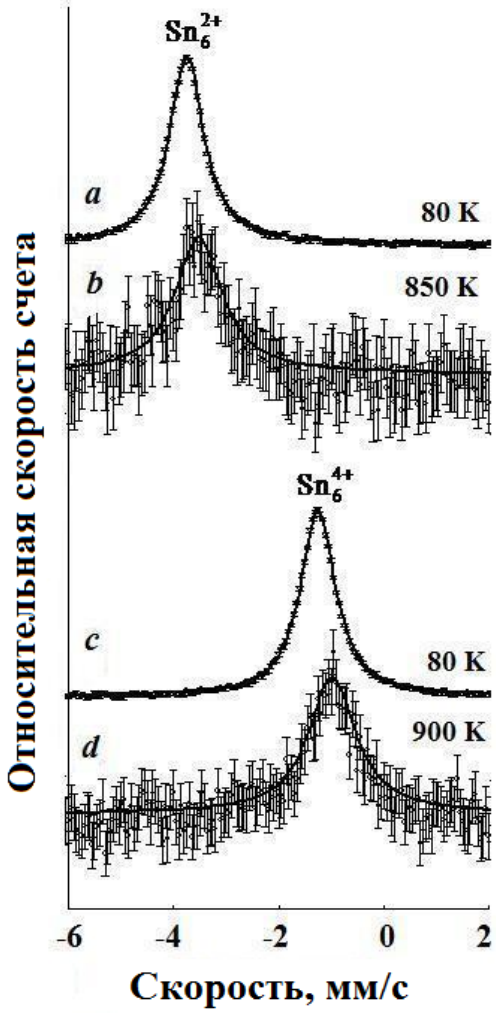


Рис. 4.1. Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119mm}Sn образцов $Pb_{0.99}Sn_{0.01}S$ (*a*, *b*) и $Pb_{0.97}Sn_{0.01}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ (*c*, *d*) в области температур 80 ÷ 900 К. Показаны линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}.

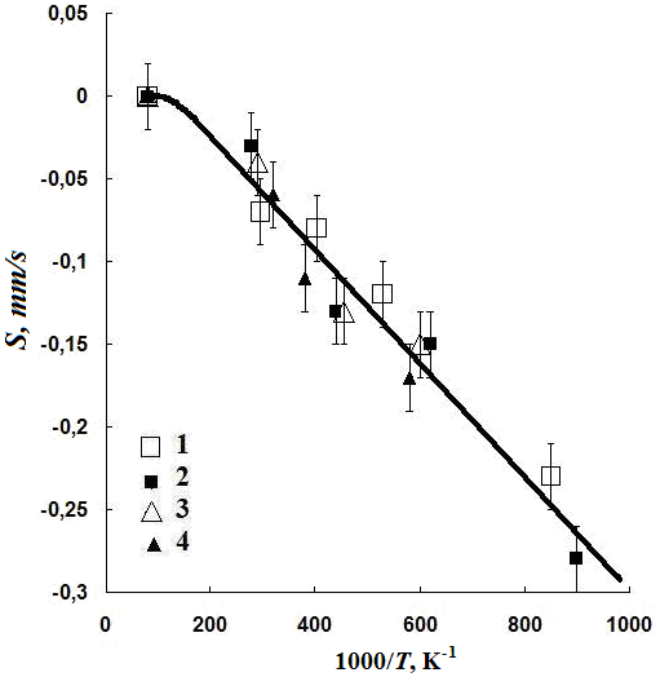


Рис. 4.2. Теоретическая температурная зависимость D для θ = 180 K (сплошная линия) и экспериментальные значения центральных сдвигов мессбауэровских спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}: 1 – Sn_6^{4+} в $Pb_{0.97}Sn_{0.01}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$, 2 – Sn_6^{2+} в $Pb_{0.99}Sn_{0.01}S$, 3 – Sn_6^{4+} в $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$, 4 – Sn_6^{2+} в $Pb_{0.99}Sn_{0.01}S$.

1337.35; С.927-929. 39; С.1928-1933. 94; С.1172-1179. 95; С.437-440. 96; С.297-307. 97; С.1928-1933. 98; С.1434-1439; 99; С.14-16. 100; С.1321-1322. 102; С.20-22] следовало наблюдать в компенсированном акцепторами дырочном PbS, когда концентрация одноэлектронных акцепторов N_A равна (или превышает) удвоенную концентрацию олова N_{Sn}.

Таким материалом в наших исследованиях служили образцы состава $Pb_{0.97}Sn_{0.01}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ (натрий и таллий образуют в PbS одноэлектронные уровни, лежащие на фоне валентной, так что образцы $Pb_{0.97}Sn_{0.01}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ были дырочными и вырожденными: при 80 и 295 К концентрация носителей была ~ $3\cdot10^{19}$ см$^{-3}$). Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ этих образцов в области температур интервале $80 \div 900$ К оказались синглетами (рис. 4.1), ЦС которых лишь незначительно зависит от температуры (S = 1.26 – 1.02 мм/с в области температур 80 ÷ 900 К) и близок к ЦС мессбауэровского спектра на ядрах ^{119}Sn соединения SnS_2, в котором олово четырехвалентно и шестиккординировано (S = 1.30(2) мм/с, QS < 0.40 мм/с, G = 0.81(2) мм/с при 80 К). Согласно величинам ЦС эти спектры следует отнести к центрам Sn_6^{4+} (эти центры представляют собой двукратно ионизованный донорный $U^- -$дефект), образованный оловом в свинцовой подрешетке PbS. Ширина мессбауэровских спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в PbS при 80 и 295 ~ 0.80 мм/с (т.е. равна аппаратурной ширине), с повышением температуры ширина спектров возрастает за счет диффузионного движения атомов олова (при 900 К G ~ 1.1 мм/с). ЦС мессбауэровских спектров может быть записан

$$S = \delta + D, \qquad (4.1)$$

(δ − изомерный сдвиг, D − релятивистский доплеровский сдвиг), причем изомерный сдвиг практически от температуры не зависит, а зависимость от температуры D имеет вид (в модели Дебая)

$$D = -\frac{3}{2}E_0\frac{k\Delta T}{Mc^2}f\left(\frac{\Delta T}{\theta}\right), \qquad (4.2)$$

где E_0 = 23.8 кэВ – энергия гамма-кванта, испускаемого изомером ^{119m}Sn, M – масса изотопа ^{119}Sn, θ - температура Дебая исследуемого материала, $f\left(\frac{T}{\theta}\right)$- функция Дебая, ΔT - разность температур, при которых измеряются спектры.

На рис. 4.2 представлена теоретическая температурная зависимость D спектра ядер ^{119}Sn для кристалла с дебаевской температурой 180 К и экспериментальные значения ЦС мессбауэровских спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в PbS при различных температура − в пределах погрешности измерений центральных сдвигов имеет место указанных зависимостей. Существенно, что температурные изменения ЦС мессбауэровских спектров для Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в PbS лежат в узких пределах, позволяющих заключить о неизменности валентных состояний олова в области температур 80 ÷ 900 К.

Далее мы рассмотрим экспериментальные результаты по исследованию обмена электронами между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в сульфиде свинца. Перед нами стояла задача определить температурную зависимость электронного обмена и энергию активации процесса, а также выяснить механизм обмена.

Естественно в качестве объектов исследования следовало выбрать твердые растворы, в которых одновременно присутствуют оба центра Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}, причем заселенности этих состояний должны быть примерно одинаковыми (что является важным для определения механизма электронного обмена).

Таковыми служили образцы $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ поскольку для них заселенности состояний Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} должны быть примерно одинаковыми.

Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ образцов $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ в области температур 80÷900 К представляют собой суперпозицию двух синглетов примерно одинаковой интенсивности и оба синглета аппаратурной ширины.

Центральные сдвиги синглетов соответствуют центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} (рис. 4.3 и табл. 4.1.). Наиболее важный факт – это отсутствие в спектрах линии, отвечающее однократно ионизованному центру Sn_6^{3+}, что указывает на то, что олово в кристаллической решетке PbS образует U^- – дефекты.

Таблица 4.1.

Результаты обработки мессбауэровских спектров изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ образца $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$

T, K	$J_{Sn_6^{2+}}$	G, мм/с	$S_{Sn_6^{2+}}$, мм/с	$S_{Sn_6^{4+}}$, мм/с	τ, с
$Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$					
80	0.49(2)	0.80(2)	3.69(2)	1.26(2)	$> 8\cdot10^{-3}$
295	0.41(3)	0.90(2)	3.62(2)	1.36(2)	$1.2(3)\cdot10^{-7}$
400	0.37(4)	1.41(3)	3.48(3)	1.45(3)	$8.1(3)\cdot10^{-8}$
500	0.31(5)	1.62(4)	3.2(2)	1.5(2)	$4.2(3)\cdot10^{-8}$
900	0.11(6)	2.4(2)	2.2(2)	1.8(2)	$0.9(3)\cdot10^{-8}$

Обозначения: $J_{Sn_6^{2+}}$ - площадь нормированного спектра $^{119m}Sn_6^{2+}$; G - ширины спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}; $S_{Sn_6^{2+}}$ и $S_{Sn_6^{4+}}$ - центральные сдвиги спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}; τ - время жизни центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}. Для удобства сравнения с абсорбционными спектрами знак изомерного сдвига эмиссионных спектров инвертирован

Повышение температуры сопровождается двумя эффектами. Во-первых, с ростом температуры уменьшается интенсивность линии, отвечающей двухвалентному олову Sn_6^{2+}. Мы объясняем это сильной температурной зависимостью коэффициента Мессбауэра для двухвалентных соединений олова (по сравнению с четырехвалентными соединениями олова). Во-вторых, повышение температуры приводит к заметному сближению синглетов Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} (это сближение приводит к смещению спектров в область доплеровских скоростей, отвечающих другому валентному состоянию олова), их уширению и, наконец, к появлению одиночной линии, ЦС которой формально отвечает трехвалентным соединениям олова.

Таким образом, поведение спектров на рис. 4.3 типично для спектров, появляющихся в результате обмена электронами между двумя валентными состояниями мессбауэровского зонда (в данном случае – между состояниями

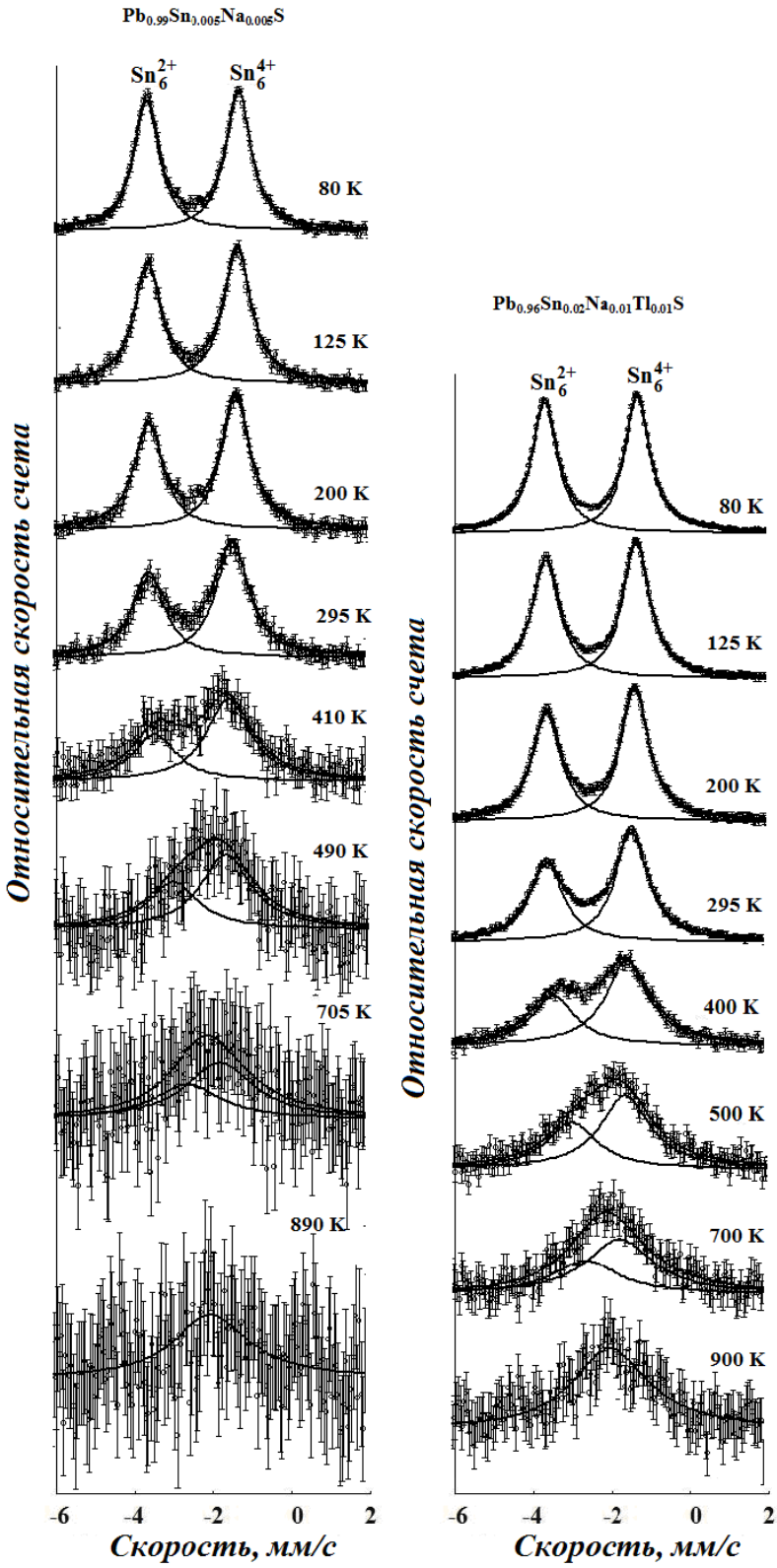


Рис. 4.3. Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ образцов $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ в области температур 80 ÷ 900 К. Показаны линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}.

Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}). Для определения частоты электронного обмена экспериментальные спектров $N(V)$ обрабатывались методом наименьших квадратов. Согласно [102; С.20-22] форма спектральной линии определялась соотношением

$$N(V) = -\frac{AC + BD}{C^2 + D^2}, \tag{4.3}$$

где

$$A = J_{Sn_6^{2+}}\left(G_{Sn_6^{4+}} + \tau^{-1}_{Sn_6^{4+}} + \tau^{-1}_{Sn_6^{2+}}\right), \quad B = J_{Sn_6^{2+}}\left(\delta_{Sn_6^{4+}} - V\right) + J_{Sn_6^{4+}}\left(\delta_{Sn_6^{2+}} - V\right),$$

$$C = \left(G_{Sn_6^{2+}} + \tau^{-1}_{Sn_6^{2+}}\right)\left(G_{Sn_6^{4+}} + \tau^{-1}_{Sn_6^{4+}}\right) - \left(\delta_{Sn_6^{2+}} - V\right)\left(\delta_{Sn_6^{4+}} - V\right) - \tau^{-1}_{Sn_6^{2+}}\tau^{-1}_{Sn_6^{4+}}, \tag{4.4.}$$

$$D = \left(\delta_{Sn_6^{2+}} - V\right)\left(G_{Sn_6^{4+}} + \tau^{-1}_{Sn_6^{4+}}\right) + \left(\delta_{Sn_6^{4+}} - V\right)\left(G_{Sn_6^{2+}} + \tau^{-1}_{Sn_6^{2+}}\right),$$

$J_{Sn_6^{2+}}, J_{Sn_6^{4+}}$ - амплитуды мессбауэровских спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно,

$G_{Sn_6^{2+}}, G_{Sn_6^{4+}}$ - ширины мессбауэровских спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно,

$\tau_{Sn_6^{2+}}, \tau_{Sn_6^{4+}}$ - времена жизни центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно, причем считалось, что $G_{Sn_6^{2+}} = G_{Sn_6^{4+}} = G$ и $\tau_{Sn_6^{2+}} = \tau_{Sn_6^{4+}} = \tau$.

Результаты обработки спектров представлены на рис. 4.4, в виде зависимости частоты электронного обмена $\nu = \tau^{-1}$ между Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} от температуры. Энергия активации обмена для составов $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ практически одинаковы, т.е. энергия активации не зависит от концентрации олова и равна 0.11(2) эВ.

§4.1.2. ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнским ядром ^{119}Sb

Согласно [95; С.437-440], примесные атомы сурьмы в решетке PbS должны заселять катионную и анионную подрешетку. Отжигом дырочных образцов PbS:^{119}Sb нами были получены мессбауэровские спектры (рис. 4.5), отвечающие при температуре 80 К одновременно центрам олова с локальным

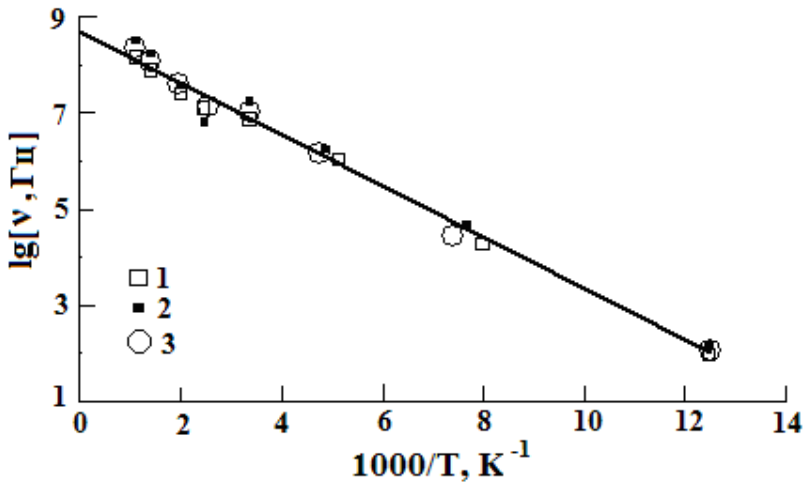


Рис. 4.4. Зависимость частоты электронного обмена между Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} от температуры: 1 – $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$, содержащего $^{119mm}Sn$; 2 – $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$, содержащего $^{119mm}Sn$; 3 – PbS, содержащего ^{119}Sb.

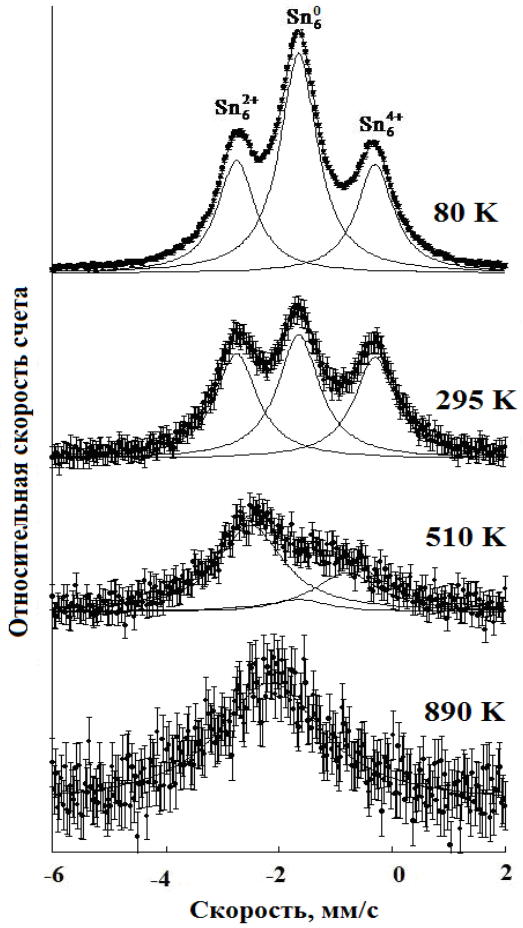


Рис. 4.5. Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119}Sb в PbS в области температур 80 ÷ 890 К. Показаны линии Sn_6^0, Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}

координационным числом 6 в анионной подрешетке Sn_6^0 (одиночная уширенная линия (G = 1.32(2) мм/с) с центральным сдвигом S = 2.35(2) мм/с (типичным для соединений олова с металлами), а также центрам Sn_6^{2+} (S = 3.71(2) мм/с, G = 0.81(2) мм/с) и Sn_6^{4+} (S = 1.24(2) мм/с, G = 0.81(2) мм/с).

Повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности линии Sn_6^0 (что характерно для соединений олова с металлами) и сближению линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} с одновременным их уширением (G ~ 1.9 мм/с при T > 300 K). Это объясняется протеканием процесса обмена электронами между Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}, причем температурные зависимости частоты электронного об-мена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} совпадают с таковыми, полученными в предыдущем параграфе для атомов олова, образующихся в PbS после радиоактивного превращения $^{119mm}Sn$ (рис. 4.4).

Учитывая малую концентрацию примеси олова для PbS, содержащих ^{119}Sb (<< 10^{17} см$^{-3}$) можно сделать вывод, что электронный обмен реализуется с использованием состояний валентной зоны, а отсутствие в мессбауэровских спектрах состояния Sn^{3+} указывает на то, что обмен осуществляется одновременным переносом двух электронов.

§4.2. Обмен электронами между U^- – дефектами олова в селениде свинца

§4.2.1. ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$

Нейтральные центры олова в PbSe можно реализовать в электронном селениде свинца, содержащем сверх стехиометрический свинец, который образует донорные уровни в зоне проводимости [33; 1414-1419. 34; С.1335-1337. 35; С. 927-929. 39; С.1928-1933. 94; С.1172-1179. 95; С.437-440. 96; С.297-307. 97; С.1928-1933. 98; С.1434-1439; 99; С.14-16. 100; С.1321-1322. 102; С.20-22]. Таким материалом служили сплавы $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$ (образцы были электронными и вырожденными: при 80 и 295 К концентрация носителей составляла ~ $5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$). Мессбауэровские спектры изомера

^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119mm}Sn таких образцов представлены на рис. 4.6 – в области темпе-ратур интервале 80 ÷ 600 К это синглеты, ЦС которых незначительно зави-сит от температуры (S = 3.65 – 3.50 мм/с в температурном интервале 80 ÷ 600 К) и близок к ЦС мессбауэровского спектра на ядрах ^{119}Sn соединения SnSe (олово в нем двухвалентно и шестиккординировано Sn_6^{2+}) (S = 3.44(2) мм/с, QS = 0.66(3) мм/с, G = 0.81(2) мм/с при 80 К). Эти спектры согласно величинам ЦС следует отнести к ионам Sn_6^{2+} в подрешетке свинца PbSe и они представляют нейтральное состоянию донорного U^- – дефекта, образованного оловом.

Согласно [33; 1414-1419. 34; С.1335-1337. 35; С. 927-929. 39; С.1928-1933. 94; С.1172-1179. 95; С.437-440. 96; С.297-307. 97; С.1928-1933. 98; С.1434-1439; 99; С.14-16. 100; С.1321-1322. 102; С.20-22] ионизованные U^- – дефекты, образованные оловом, должны стабилизироваться в $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ (образцы были дырочными и вырожденными: при 80 и 295 К концентрация носителей составляла ~ $5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$). Объясняется это тем, что олово в PbSe образует уровни в валентной зоне и для ионизации всех атомов олова необходима концентрация одноэлектронных акцепторов N_A значительно больше удвоен-ной концентрации олова N_{Sn} ($N_A >> 2\ N_{Sn}$) U^- – дефекты. Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119mm}Sn этих образцов в области температур 80 ÷ 600 К представляли собой синглеты (рис. 4.6), ЦС которых лишь слабо зависел от температуры (S = 1.50 ÷ 1.40 мм/с в области температур 80 ÷ 600 К) и близок к ЦС мессбау-эровского спектра на ядрах ^{119}Sn соединения $SnSe_2$, в котором олово четырех-валентно и шестиккординировано Sn_6^{2+} (S = 1.665(2) мм/с, QS < 0.30 мм/с, G = 0.81(2) мм/с при 80 К). Эти спектры следует отнести к центрам двукратно ионизованного состояния донорного U^- – дефекта, образованного оловом. В области температур 80 ÷ 295 *K* ширины мессбауэровских спектров Sn_6^{2+} и

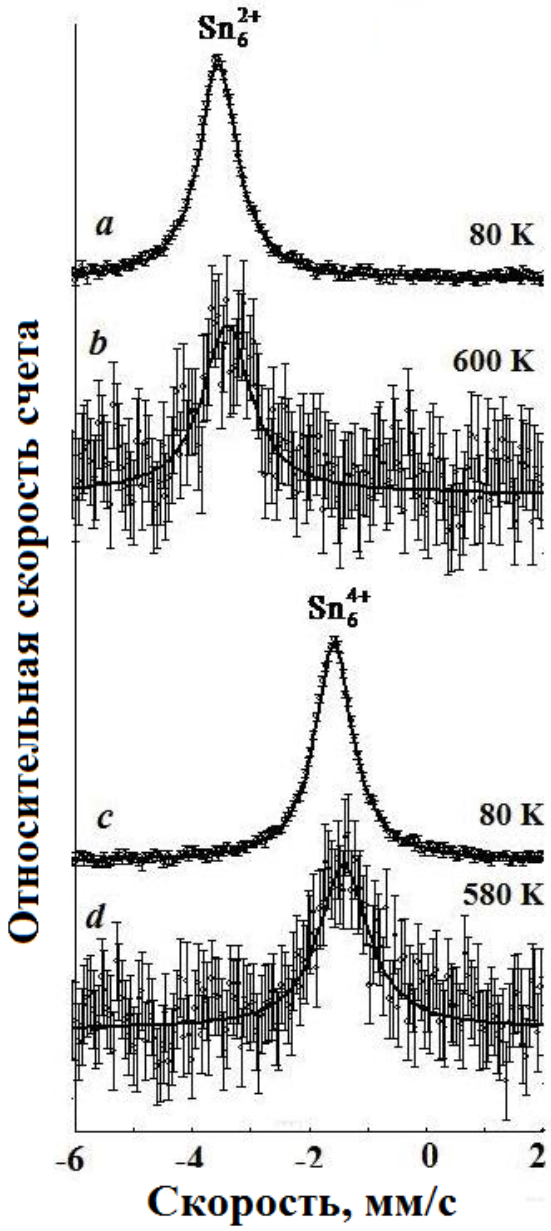


Рис. 4.6. Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ образцов $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$ (а, б) и $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ (в, г) в области температурах 80 ÷ 600 К. Показаны линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}.

Sn_6^{4+} ~ 0.85 мм/с и увеличиваются с повышением температуры из-за диффузионного движения атомов олова (~ 1.05 мм/с при 900 *K*).

Экспериментальные значения ЦС спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} нанесены на теоретическую температурную зависимость релятивистского доплеровского сдвига мессбауэровского спектра для ядер ^{119}Sn. Видно, что и для центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в PbSe имеется согласие теоретических и экспериментальных величин ЦС (рис. 4.2).

Для исследования обмена электронами между центрами олова в PbSe были выбраны образцы PbSe, содержащие одновременно центры Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} - $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$, для которых заселенности состояний Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} оказались примерно одинаковыми.

Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ указанных образцов при 80 К отвечают суперпозиции двух линий одинаковой интенсивности, обе имеют аппаратурную ширину, а центральные сдвиги линий отвечают центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} (рис. 4.7, таблица 4.2).

Таблица 4.2.

Результаты обработки мессбауэровских спектров изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ образцов $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$

T, K	$J_{Sn_6^{2+}}$	G, мм/с	$S_{Sn_6^{2+}}$, мм/с	$S_{Sn_6^{4+}}$, мм/с	τ, с
$Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$					
80	0.42(3)	0.90(3)	3.55(3)	1.56(3)	$> 8\cdot10^{-6}$
295	0.56(4)	1.20(3)	3.22(3)	1.91(3)	$8.2(4)\cdot10^{-8}$
400	0.52(5)	1.82(6)	3.20(4)	2.40(4)	$4.1(4)\cdot10^{-8}$
600	0.45(6)	2.2(3)	3.1(3)	2.5(3)	$1.1(4)\cdot10^{-8}$

Обозначения: $J_{Sn_6^{2+}}$ - площадь под спектром Sn_6^{2+}; G - ширины спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}; $S_{Sn_6^{2+}}$ и $S_{Sn_6^{4+}}$ - центральные сдвиги спектров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно; τ - время жизни центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}. Для удобства сравнения с абсорбционными спектрами знак изомерного сдвига эмиссионных спектров инвертирован

Как и в случае сульфида свинца, в спектрах образцов $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$ не наблюдается линия, относящаяся к трехвалентному олову Sn_6^{3+}, и следовательно, олово в решетке

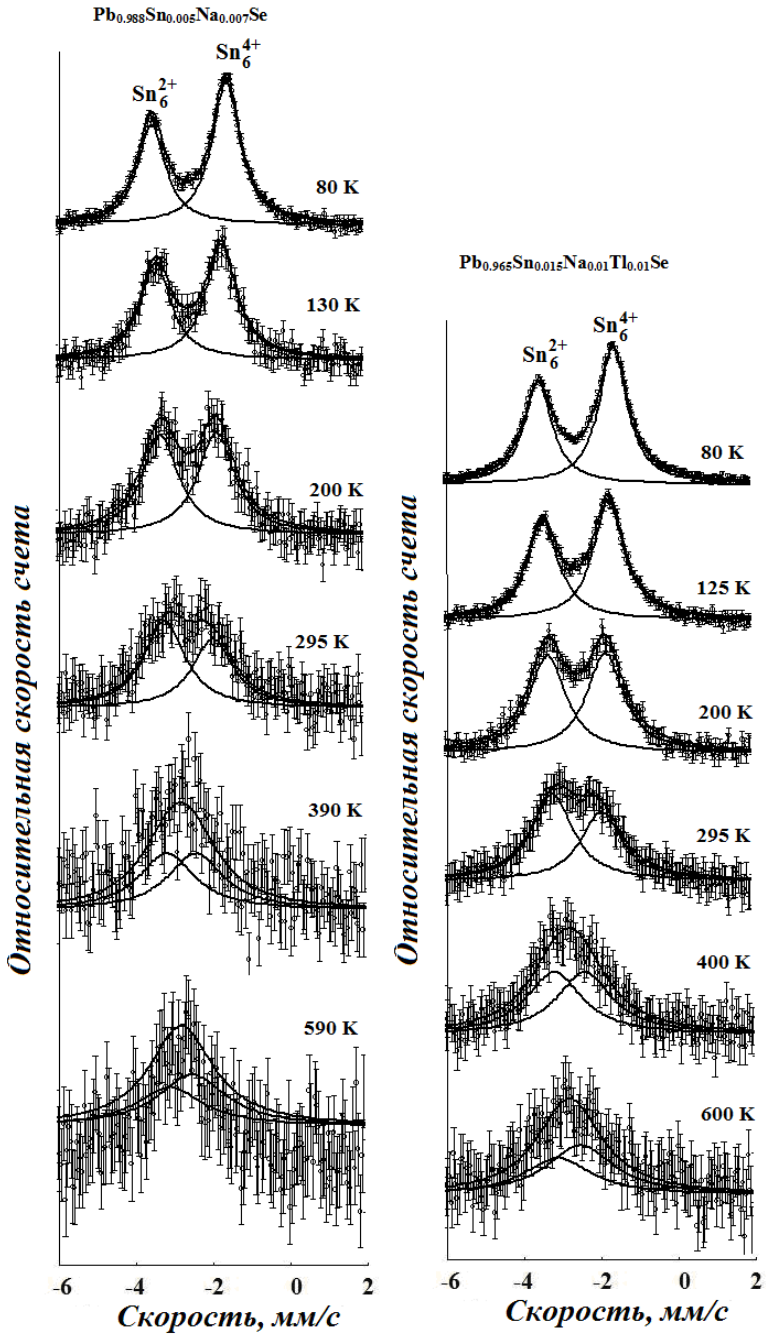


Рис. 4.7. Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ образцов $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$ в области температур 80 ÷ 600 К. Показаны линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}.

PbSe образует двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией. Повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности линии Sn_6^{4+} в спектрах образцов $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$, что противоречит традиционно более сильной зависимости коэффициент Мессбауэра от температуры для двухвалентных соединений олова (по сравнению с четырехвалентными соединениями олова). Мы считаем, что этот аномальный эффект связан изменением положения уровней олова в валентной зоне селенида свинца, что изменяет заселенности Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} при изменении температуры. Повышение температуры приводит к уширению и сближению линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в спектрах $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$.

Спектры на рис. 4.7 типичны для мессбауэровских спектров, появляющихся в случае обмена электронами между разно валентными состояниями мессбауэровского зонда. Частота электронного обмена определялась методом, описанным в разделе 4.1.1, и на рис. 4.8 приведена температурная зависимость частоты электронного обмена $\nu = \tau^{-1}$ между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}. Как и в случае сульфида свинца, энергия активации обмена для образцов $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$ одинакова и она не зависит от концентрации олова, составляет 0.066(10) эВ.

Учитывая малую концентрацию примеси олова для PbSe, содержащих ^{119}Sb ($<< 10^{17}$ см$^{-3}$) можно сделать вывод, что электронный обмен реализуется с использованием состояний валентной зоны, а отсутствие в мессбауэровских спектрах состояния Sn^{3+} указывает на то, что обмен осуществляется одновременным переносом двух электронов.

§4.2.2. ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119}Sb

Примесные атомы сурьмы в решетке PbSe заселяют катионную и анионную подрешетку [95; С.437-440] и отжигом дырочных образцов PbSe:^{119}Sb нами были получены мессбауэровские спектры изомера $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ (см. рис. 4.9), близкие по тонкой структуре спектрам $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ в PbS при температуре 80 К наблюдается суперпозиция спектров

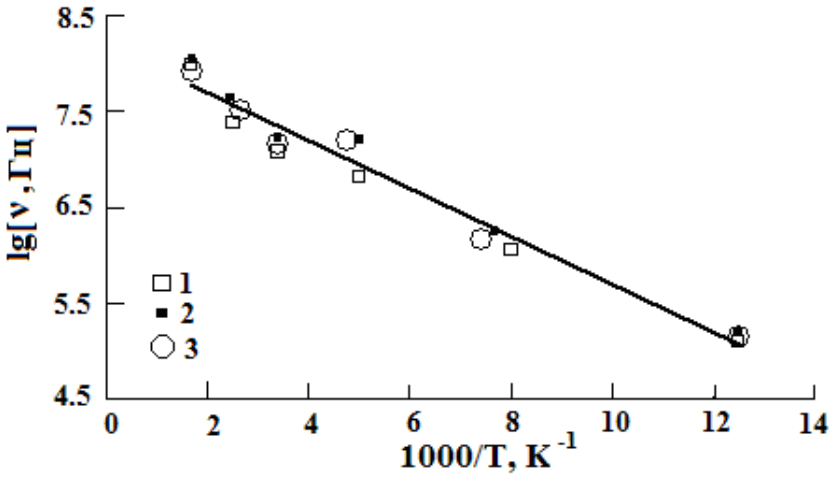


Рис. 4.8. Температурная зависимость частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} для: 1 – $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$, содержащего $^{119mm}Sn$; 2 – $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$, содержащего $^{119mm}Sn$; 3 – $PbSe$, содержащего ^{119}Sb.

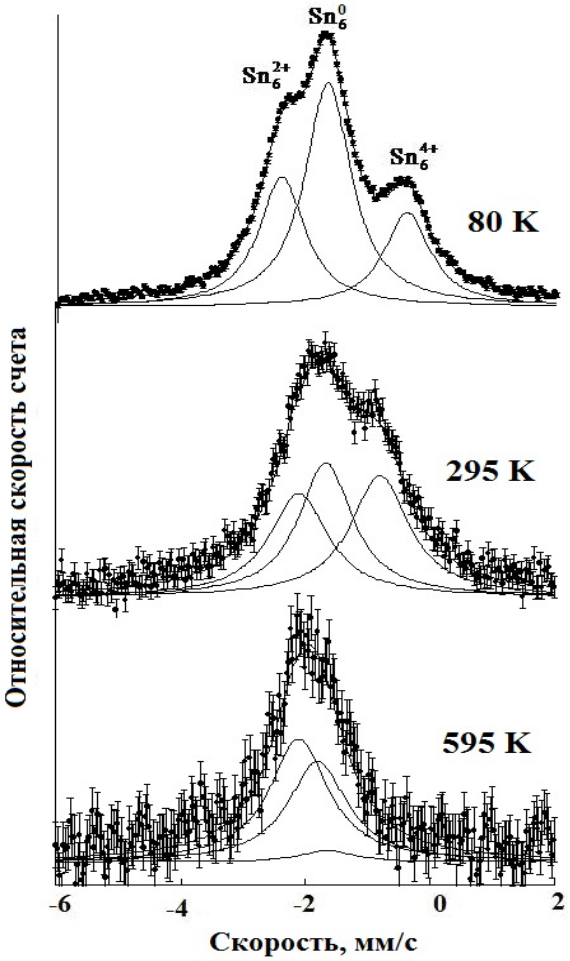


Рис. 4.9. Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119}Sb в PbSe в области температур 80 ÷95 К. Показано положение линий Sn_6^0, Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}.

шести координированного олова в анионной подрешетке Sn_6^0 (одиночная уширенная (G = 1.36(3) мм/с) линия с центральным сдвигом (S = 2.31(2) мм/с, типичным для интерметаллических соединений олова) и спек-тров Sn_6^{2+} (S = 3.65(2) мм/с, G = 0.90(3) мм/с) и Sn_6^{4+} (S = 1.51(2) мм/с, G = 0.90(2) мм/с), описанных в разделе 4.1.2 (рис. 4.5).

Как и в случае спектров PbS:^{119}Sb, повышение температуры приводит как к резкому уменьшению интенсивности линии Sn_6^0 (что характерно для интерметаллических соединений олова), так и сближению линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} с одновременным их уширением (G ~ 1.9 мм/с). Эти особенности спектров следует объяснить исходя из существования электронного обмена между центрами олова, причем температурные зависимости частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} совпадают с таковыми, полученными в разделе 4.1.2. для примесных атомов, образующихся в PbSe после радиоактивного распада ^{119mm}Sn.

§4.3. Обмен электронами между U^- – дефектами олова в твердых растворах $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS_zSe_{1-z}$

В этом праграфе приведены результаты исследования обмена электронами между зарядовыми состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} твердых растворах $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS_{1-z}Se_z$ и зависимость центрального сдвига от (индекса z)состава твердого раствора.

Олово является донорной примесью в твердых растворах PbS_zSe_{1-z} [102; С.20-22] и поэтому только нейтральное состояния центров олова следовало наблюдать в электронных твердых растворах $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS_zSe_{1-z}$, когда химический потенциал находится вблизи дна зоны проводимости. В качестве таких образцов были выбраны вырожденные электронные сплавы $Pb_{0.995}Sn_{0.005}S_zSe_{1-z}$, содержащие сверх стехиометрический свинец ($n \sim 3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ при 80 К). Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119mm}Sn(^{119m}Sn) таких образцов представляют собой одиночные линии аппаратной ширины

(G = 0.80(1)мм/с) (рис. 4.10 *а*), центральный сдвиг которых (S = 3.75÷ 3.55 мм/с) зависит от z (рис. 4.11 *а*) и соответствует двухвалентному шести координированному олову .

Только ионизованное состояния центров олова наблюдалось в компенсированных дырочных образцах $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS_zSe_{1-z}$, когда химический потенциал находится вблизи вершины валентной зоны. В качестве таких образцов были выбраны $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ для z ≥ 0.5 и $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_zSe_{1-z}$ для z ≤ 0.4 (они были вырожденными дырочными, $p \sim 10^{18} - 10^{19}$ см$^{-3}$ при 80 К). Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119mm}Sn(^{119m}Sn) в таких образцах представляют собой одиночные линии аппаратной ширины (G = 0.80(2) мм/с) (рис. 4.10 *б*), центральный сдвиг которых (S = 1.25÷ 1.35 мм/с) зависит от z (рис. 4.11 *б*) и соответствует четырехвалентному шести координированному олову Sn_6^{4+}.

На рис. 4.12 представлены теоретические температурные зависимости доплеровского сдвига мессбауэровского спектра для изотопа ^{119}Sn для дебаевских температур 100 и 300 К (они согласуется с величинами дебаевских температур PbS и PbSe (см. разделы 4.1.1 и 4.1.2) и экспериментальные температурные зависимости величин D для описанных выше центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}. Видно, что имеется удовлетворительное согласие теоретической и экспериментальных температурных зависимостей для мессбауэровских спектров обоих состояний примесных центров олова в твердых растворах $Pb_{0.995}Sn_{0.005}S_zSe_{1-z}$.

Мессбауэровские спектры образцов $Pb_{0.995}Sn_{0.005}S_zSe_{1-z}$ и $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_zSe_{1-z}$ могут быть объяснены, если предположить, что примесные атомы олова замещают атомы свинца в кубической решетке твердых растворов PbS_zSe_{1-z} и образуют двухэлектронные донорные состояния. Таким образом, в мессбауэровских спектрах линия двухвалентного олова Sn_6^{2+} отвечает нейтральным состояниям центра олова,

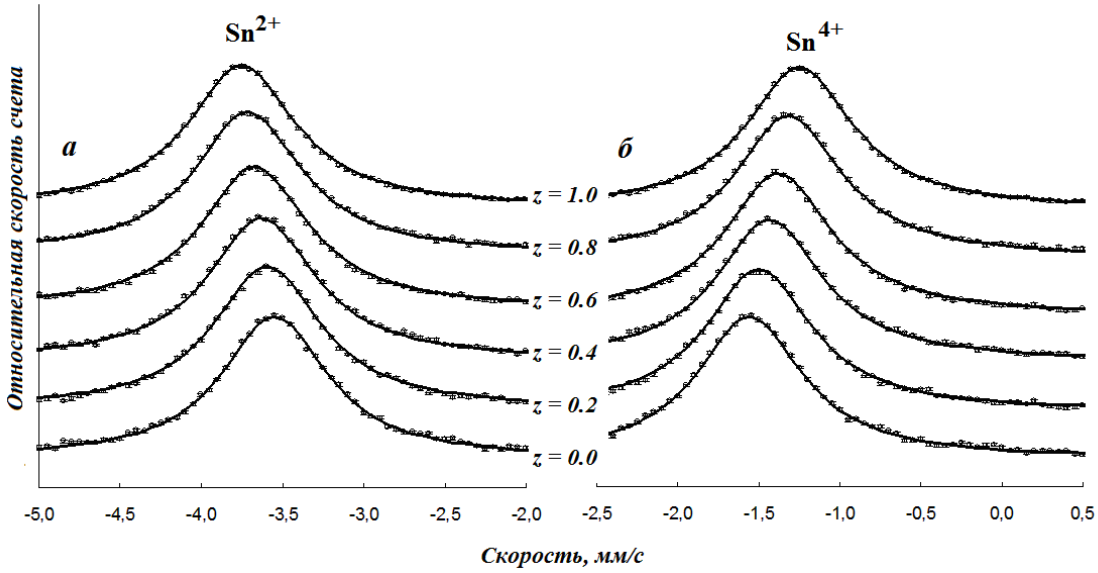


Рис. 4.10. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ в $Pb_{0.995}Sn_{0.005}S_zSe_{1-z}$ (а) и $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_zSe_{1-z}$ (б) при 80 К.

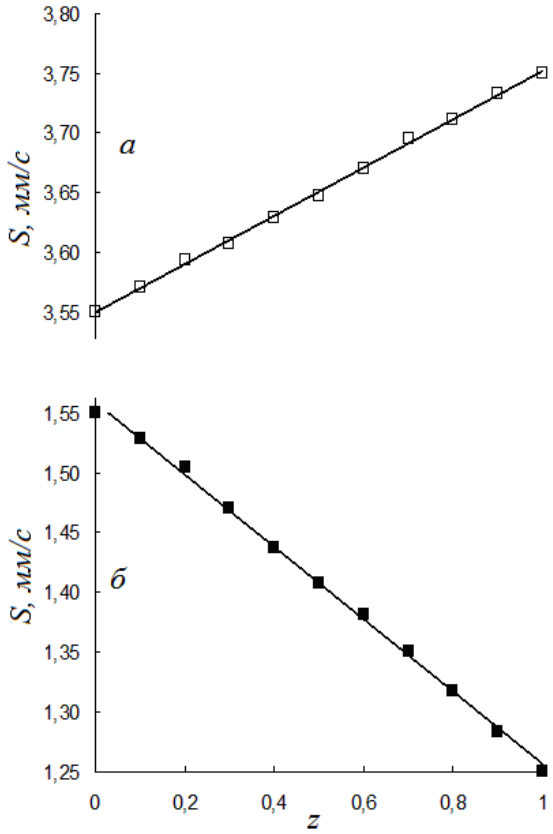


Рис. 4.11. Зависимости от z центрального сдвига эмиссионных мессбауэровских спектров примесных атомов $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ в $Pb_{0.995}Sn_{0.005}S_zSe_{1-z}$ (а) и $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_zSe_{1-z}$ (б)

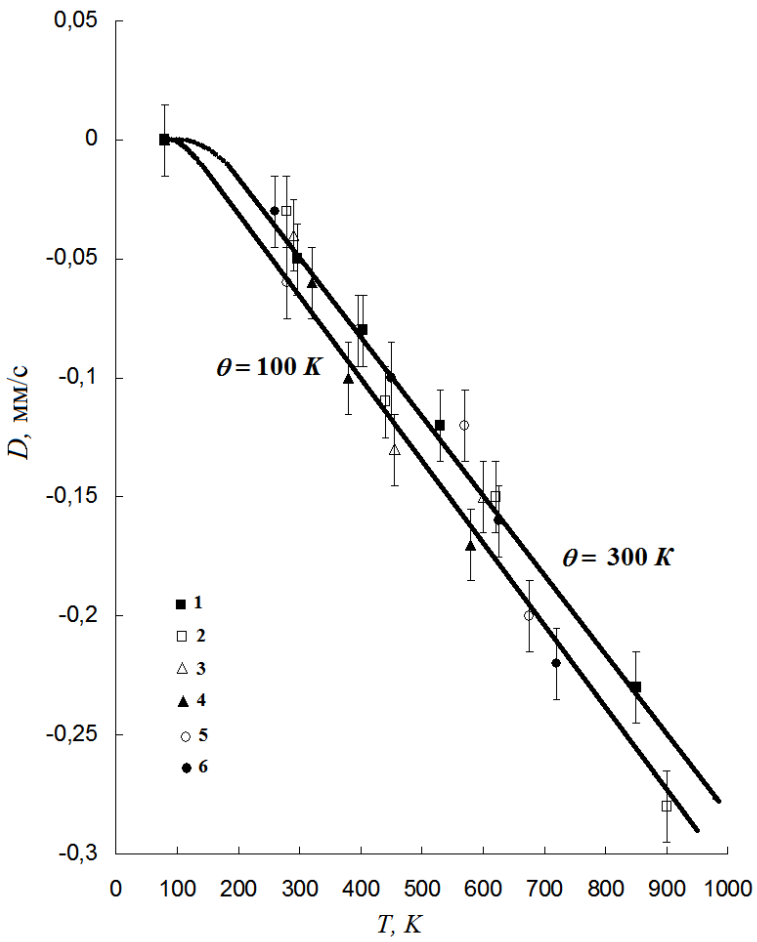


Рис. 4.12. Теоретическая температурная зависимость доплеровского сдвига мессбауэровского спектра изотопа ^{119}Sn для дебаевских температур θ = 100 К и 300 К (показаны сплошными линиями) и экспериментальные температурные зависимости центральных сдвигов мессбауэровских спектров для центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в твердых растворах на основе PbS_zSe_{1-z}:

1 – Sn_6^{2+} в $Pb_{0.995}Sn_{0.005}S$, 2 – Sn_6^{4+} в $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S$,

3 – Sn_6^{2+} в $Pb_{0.995}Sn_{0.005}Se$, 4 – Sn_6^{4+} в $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$,

5 – Sn_6^{2+} в $Pb_{0.995}Sn_{0.005}S_{0.5}Se_{0.5}$, 6 – Sn_6^{4+} в $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_{0.5}Se_{0.5}$.

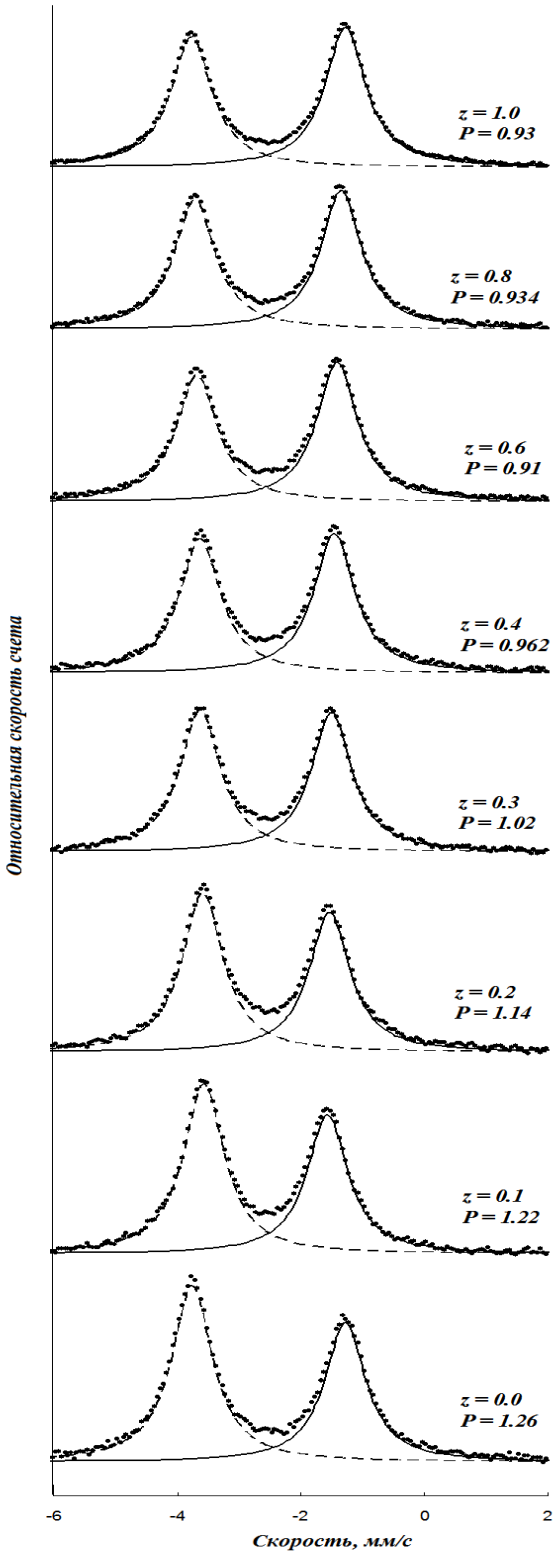


Рис. 4.13. Эмиссионные мессбауэровские спектры при 80 К примесных атомов $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ в твердых растворах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$. Для каждого спектра показано значение $P = \frac{S_{Sn^{2+}}}{S_{Sn^{4+}}}$, где $S_{Sn_6^{2+}}$ и $S_{Sn_6^{4+}}$ - площади под спектрами, отвечающими центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} и соответственно.

а линия четырёхвалентного олова Sn_6^{4+} – двукратно ионизованным состояниям центра олова.

Изменяя соотношение концентраций олова N_{Sn} и акцепторов N_A в твердых растворах PbS_zSe_{1-z}, можно получить в мессбауэровском спектре любое контролируемое соотношение интенсивностей линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4++}. В частности, на рис. 4.13 приведены эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ в частично компенсированных образцах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$, которые представляют собой суперпозицию линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}. Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов линии трехвалентного олова указывает на то, что олово образует в PbS_zSe_{1-z} двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией. Конечно, учитывая заданное соотношение $N_{Sn} = N_A$ в твердых растворах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$, следовало ожидать примерно одинаковой интенсивности линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в мессбауэровских спектрах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$. Однако, как видно на рис. 4.13, величина $P = \frac{S_{Sn^{2+}}}{S_{Sn^{4+}}}$ (где $S_{Sn^{2+}}$ и $S_{Sn^{4+}}$ - площади под спектрами, отвечающими центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно) зависит от z.

Может быть две причины, объясняющие указанную особенность в поведении зависимости $P(z)$. Во-первых, следует учесть возможную зависимость от z коэффициентов Мессбауэра (доли безотдачных гамма-квантов) для центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}, и, во-вторых, учесть возможную зависимости от z положения донорных уровней олова в запрещенной зоне твердых растворов PbS_zSe_{1-z}.

Определяемая из мессбауэровских спектров примесных атомов $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS_zSe_{1-z}$ величина P может быть записана как

$$P = \frac{f_n N_n}{f_i N_i} \tag{4.5}$$

(где N_n, N_i – концентрации и ионизованных центров олова соответственно, f_n, f_i – коэффициенты Мессбауэра для этих центров) и она зависит от соотношения концентраций олова N_{Sn} и акцепторов N_A

$$P = k\frac{f_n}{f_i}\frac{N_n}{N_A - p} - \frac{f_n}{f_i}, \qquad (4.6)$$

причем $k = 1$, если ионизованный центр олова соответствует (олово является одноэлектронным донором, уравнение электронейтральности $N_n = N_A - p$), или $k = 2$, если ионизованный центр олова соответствует Sn_6^{4+} (олово является двухэлектронным донором, уравнение электронейтральности $2N_n = N_A - p$).

Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ в твердых растворах $Pb_{0.99-x}Sn_xNa_{0.01}S$ и $Pb_{0.99-x}Sn_xNa_{0.01}Se$ приведены на (рис. 4.14), а экспериментальная зависимость P от $N/(N_a - p)$ для них показана на (рис. 4.15). Видно, что экспериментальные данные описываются зависимостью (5.2) с $k = 2$ и, следовательно, ионизованным донорным центрам олова в PbS_zSe_{1-z} отвечает четырехвалентное состояние Sn^{4+}. Экстраполяция экспериментальной прямой к $N/(N_a - p) = 0$ позволяет определить

$$\frac{f_n}{f_i} = \frac{f_{Sn_6^{2+}}}{f_{Sn_6^{4+}}} = 0.93(1) \qquad (4.7)$$

Таким образом, для состояния Sn_6^{4+} коэффициент Мессбауэра $f_{Sn_6^{4+}}$ оказывается выше, чем коэффициент Мессбауэра $f_{Sn_6^{4+}}$ для состояния Sn_6^{4+}, причем это отношение коэффициентов Мессбауэра не зависит от z.

Дырочный характер проводимости и отсутствие вырождения для образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS_zSe_{1-z}$ с $z \geq 0.5$ указывает на то, что химический потенциал, связанный с системой донорных уровней олова, находится в нижней половине запрещенной зоны полупроводника (следовательно, и донорные уровни олова находятся в нижней половине запрещенной зоны), тогда как для $z \leq 0.4$ химический потенциал находится на фоне валентной зоны (следовательно, донорные уровни олова находятся на фоне валентной

зоны). Последнее обстоятельство объясняет особенности поведения мессбауэровских спектров примесных атомов ^{119mm}Sn(^{119m}Sn) в твердых растворах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$ (рис. 4.13). Действительно, для выбранного соотношения концентраций олова и акцепторов можно было ожидать в мессбауэровских спектрах две линии (Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}), отвечающие состояниям нейтрального и ионизованного донора олова, с $R = \frac{N_n}{N_i} = 1$. Однако оказалось, что этот результат справедлив лишь для составов с $z \geq 0.5$, тогда как для составов с $z \leq 0.4$ оказывается $R > 1$, причем с убыванием z величина R возрастает (рис. 4.16).

Эти факты подтверждают предположение, что для твердых растворов с $z \geq 0.5$ уровни олова лежат в нижней половине запрещенной зоны, а для $z \leq 0.4$ уровни лежат на фоне валентной зоны.

Этим же обстоятельством объясняется почему для компенсированных дырочных образцов $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ с $z \leq 0.4$ экспериментальные мессбауэровские спектры представляет собой не одиночную линию, соответствующую, а суперпозицию линий и (рис. 4.14). Полностью ионизованные центры олова в твердых растворах $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ с $z \leq 0.4$ могут быть получены только при условии, что $N_A >> 2N_{Sn}$.

Следующим этапом было исследование температурных зависимостей центральных сдвигов мессбауэровских спектров ^{119mm}Sn(^{119m}Sn) образцов $Pb_{0.990}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$ ($z \geq 0.5$) и $Pb_{0.989}Sn_{0.005}Na_{0.006}S_zSe_{1-z}$ ($z \leq 0.4$), содержащих одновременно нейтральное и ионизованное состояния примесных атомов олова примерно в одинаковых концентрациях (при $z \geq 0.5$ составы были не вырожденными дырочными ($p \sim 3 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ при 80 К), а при $z \leq 0.4$ – вырожденными дырочными ($p \sim 3 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ при 80 К)).

Мессбауэровские спектры ^{119mm}Sn(^{119m}Sn) указанных твердых растворов при 80 К представляют собой суперпозицию двух линий аппаратурной ширины, центральные сдвиги которых отвечают центрам и Sn^{2+} (рис. 4.17). С повышением температуры линии и в спектрах уширяются и сближаются.

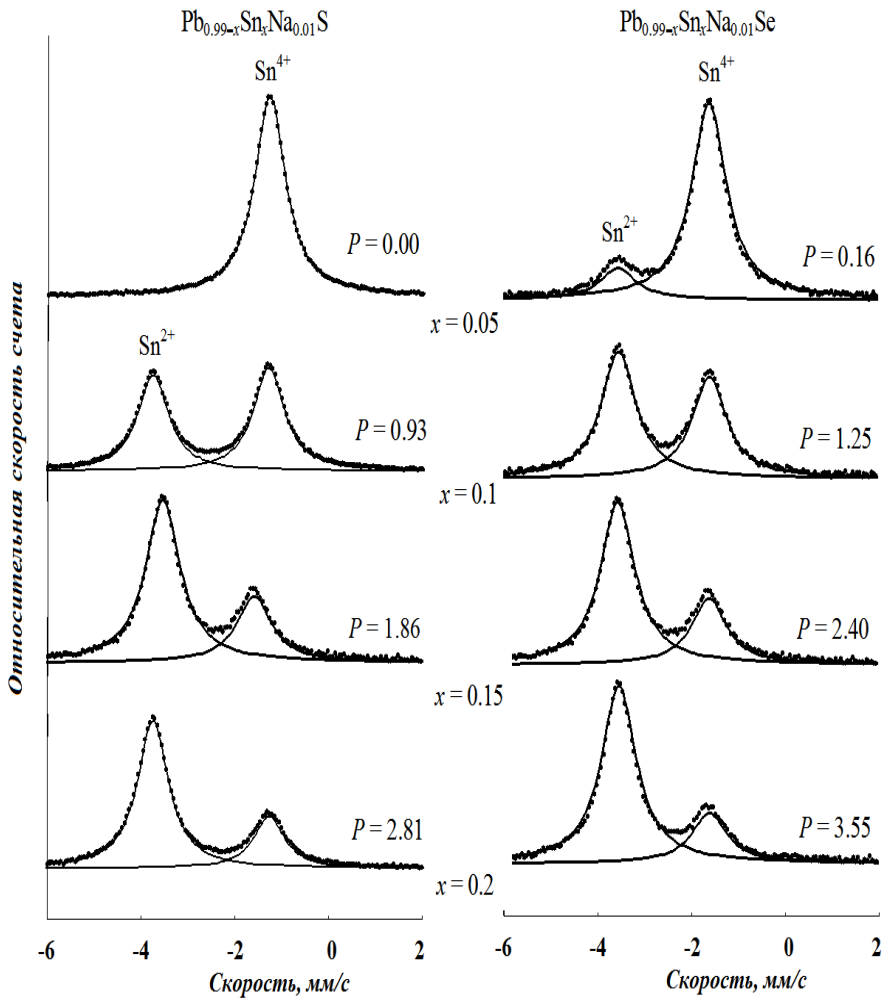


Рис. 4.14. Эмиссионные мессбауэровские спектры при 80 К примесных атомов $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ в твердых растворах $Pb_{0.99-x}Sn_xNa_{0.01}S$ и $Pb_{0.99-x}Sn_xNa_{0.01}Se$. Для каждого спектра показано значение $P = \frac{S_{Sn_6^{2+}}}{S_{Sn_6^{4+}}}$, где Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} - площади под спектрами, отвечающими центрам (Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}), соответственно.

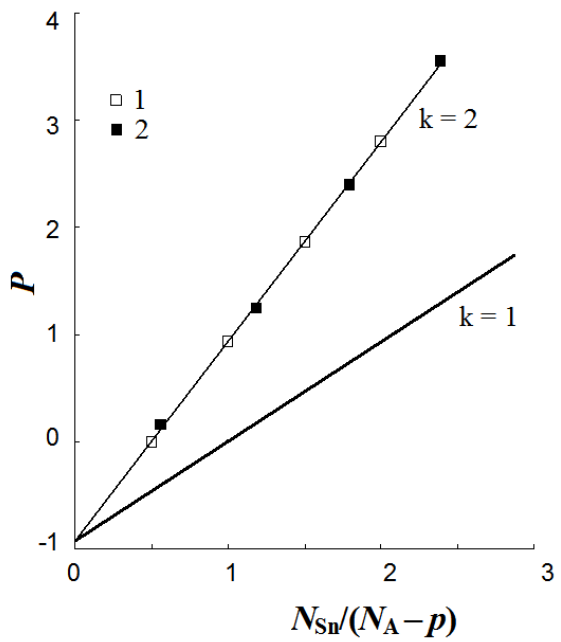


Рис. 4.15. Зависимость P от $N/(N_A - p)$ для $Pb_{0.99-x}Sn_xNa_{0.01}S$ (точки 1) и $Pb_{0.99-x}Sn_xNa_{0.01}Se$ (точки 2). Прямые линии показывают теоретические зависимости для случая, когда олово является одноэлектронным (k = 1) или двухэлектронным (k = 2) донорным центром.

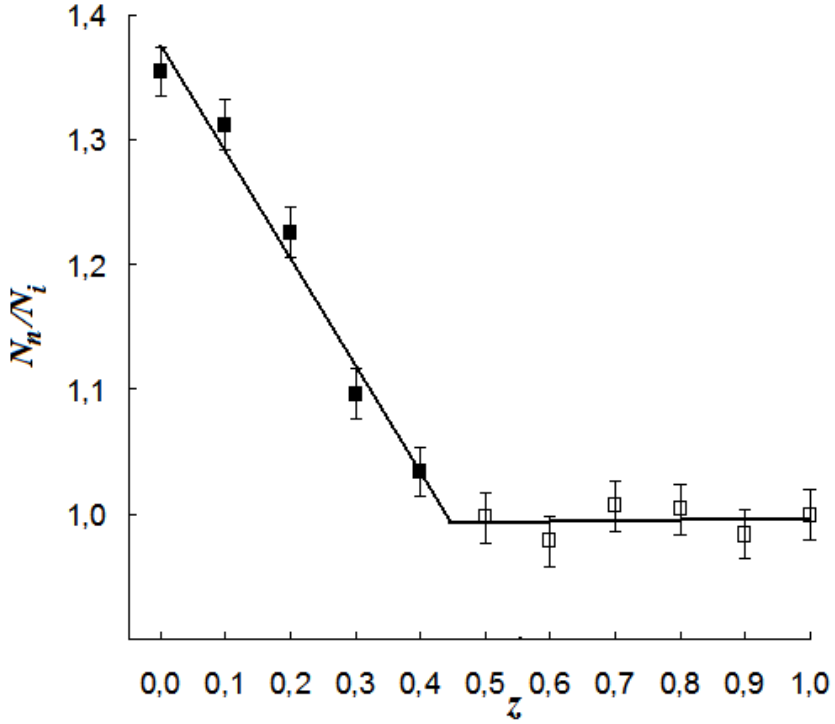


Рис. 4.16. Зависимость отношения N_n/N_i от z для твердых растворов $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$. При определении из мессбауэровских спектров концентраций центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} отношение коэффициентов Мессбауэра для этих центров принималось равным 0.93(1).

Спектры на рис. 4.17 иллюстрируют типичную картину электронного обмена между двумя состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Для определения частоты электронного обмена обработка экспериментальных спектров (т.е. зависимость скорости счета детектора *N* от скорости движения источника *V*) проводилась по методике, описанной в разделе 4.1.1 и результаты обработки спектров сведены на рис. 4.18, где показаны температурные зависимость частоты электронного обмена между центрами и в твердых растворах PbS_zSe_{1-z}.

На рис. 4.19 показана зависимость энергии активации процесса электронного обмена от *z* и видно, что энергия активации указанного процесса монотонно уменьшается от 0.11(1) эВ для составов с *z* = 1 (в них она сравнима с глубиной залегания энергетических уровней олова в запрещенной зоне PbS [36; С.309-312]) до 0.05(1) эВ для составов с *z* = 0 (здесь она сравнима с корреляционной энергией донорных U^- – центров олова в PbSe).

Выводы к четвертой главе

1. Установлено, что в образцах $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ присутствуют двух зарядовые состояния Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}, но отсутствуют однократно ионизованные состояния.

2. Экспериментально показано, что время жизни зарядовых состояний Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в исследованных образцах с повышением температуры от 80 до 900 К уменьшается от ~$8\cdot10^{-3}$ с до 0,9(3) 10^{-8}с. При этом наблюдается сближение линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} с одновременным их расширением, что подтверждает обмен электронов между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

3. Установлено, что обмен между центрами Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+} с одновременным переносом двух электронов для состояний валентной зоны связан с отсутствием зарядового состояния в исследованных образцах.

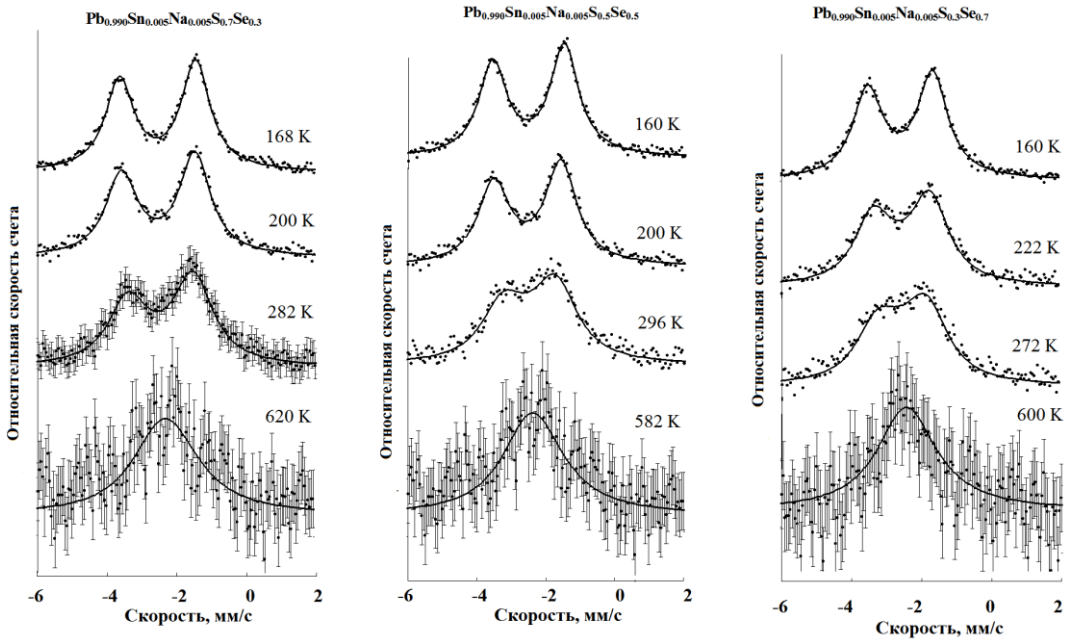


Рис. 4.17. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ твердых растворов $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_{0.5}Se_{0.5}$ при различных температурах. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

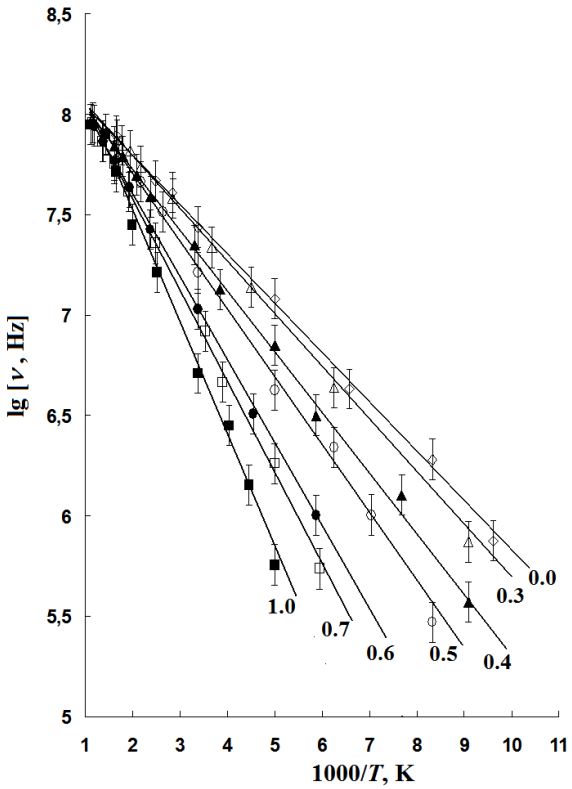


Рис. 4.18. Температурные зависимости частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в твердых растворах PbS_zSe_{1-z} (значения z указаны возле соответствующих прямых).

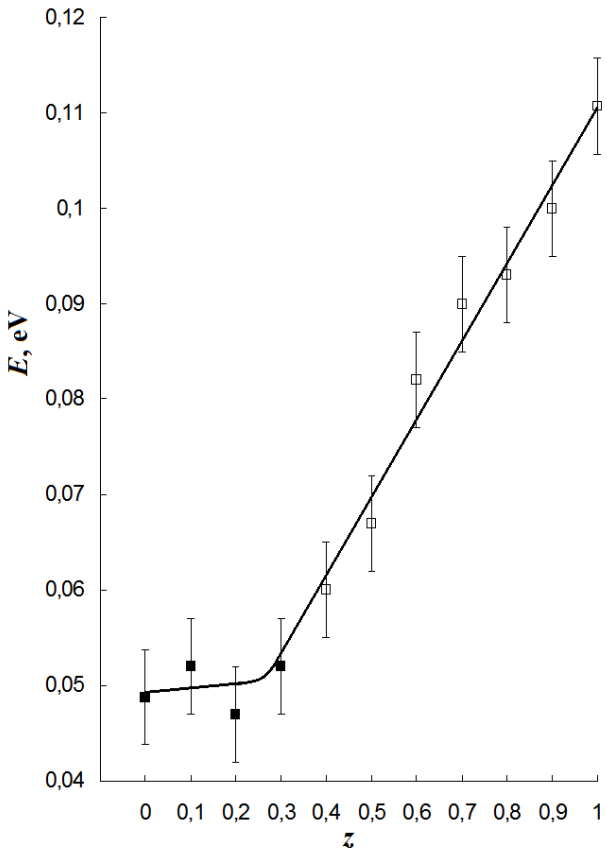


Рис. 4.19. Зависимость энергии активации процесса электронного обмена между U^-–центрами олова в твердых растворах PbS_zSe_{1-z} от z

4. Энергия активации обмена между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} для образцов $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ составляет 0.11(2) эВ (это равно расстоянию от уровня Ферми до вершины валентной зоны в $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$), тогда как для образцов $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$ энергия активации обмена составляет 0.066(10) эВ.

5. Отношения интенсивности линий зависит от содержания твердого раствора $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$. то есть от z. Это зависимость объясняется различием коэффициента Мессбауэра

6. Установлено, что за счет переноса одновременно двух электронов с использованием делокализованных состояний валентной зоны происходит электронный обмен между состояниями в частично компенсированных твердых растворах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z.}$

7. Выявлено, что в твердых растворах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$ если $z \geq 0,5$ уровни олова лежат в нижней половине запрещенной зоны, а для $z \geq 0,4$ уровни олова лежат на фоне валентной зоны.

З А К Л Ю Ч Е Н И Е

На основе мессбауэровских иследований процессов электронного обмена между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках сделаны следующие выводы:

1. Определены составы в стеклообразных сплавах $As_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ ($As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$) рентгенофлуоресцентным методом с погрешностью ± 0.0002 по параметрам *x*, *y* и *z* в поверхностном слое глубиной от 0.1 мм (при возбуждении флуоресценции тормозным рентгеновским излучением) до 0.1мкм (при возбуждении флуоресценции электронами).

2. В стеклообразных сплавах Ge_2S_3, Ge_3Se_3 и As_2S_3, As_2Se_3, содержащих амфотерные U^- – дефекты олова (однократно ионизованный донорный центр Sn_6^{4+} и однократно ионизованный акцепторный центр Sn_3^{2+}) вплоть до температуры 480 К не наблюдается электронный обмен между состояниями олова, что объясняется нахождением центров двухвалентного и четырехвалентного олова в различных координационных состояниях.

3. Методом ЭМС на изомере ^{119m}Sn с использованием материнских ядер $^{119mm}Sn$ и ^{119}Sb проведено исследование процесса обмена с участием двух электронов центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорных U^- – дефектов олова в частично компенсированных невырожденных дырочных образцах $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ в области температур 80÷ 900 К в вырожденных дырочных образцах $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$ в области температур 80÷ 600 К.

4. Для образцов, содержащих только центры Sn_6^{4+}, либо центры Sn_6^{2+}, в мессбауэровских спектрах представлены синглеты, центральный сдвиг которых изменяется с изменением температуры согласно температурному сдвигу релятивистского доплеровского сдвига.

5. Для образцов, содержащих одновременно центры Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+}, с повышением температуры наблюдается сближение мессбауэровских спектров линий, связанных с Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+} и их уширение, что является доказательством протекания зависимого от температуры обмена электронами между Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+}.

6. Отсутствие линий промежуточного зарядового состояния Sn_6^{3+} в мессбауэровских спектрах изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами $^{119mm}Sn$ и ^{119}Sb на образцах $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ в области температур 80÷900 К и на образцах $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$ в области температур 80÷600 К доказывает, что обмен между Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+} реализуется с одновременным переносом двух электронов.

7. Установлено, что время жизни состояний Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в образцах $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ при изменении температуры от 80 до 900 *K* и в образцах $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$ в области температур 80÷600 К уменьшается от $\sim 6\cdot 10^{-4}$ с до $\sim 10^{-9}$ с.

8. Найдено, что энергия активации обмена между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} для образцов $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ и $Pb_{0.99}Sn_{0.05}Na_{0.05}S$ составляет 0.11(2) эВ (это равно расстоянию от уровня Ферми до вершины валентной зоны в $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$), тогда как для образцов $Pb_{0.965}Sn_{0.015}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ и $Pb_{0.988}Sn_{0.005}Na_{0.007}Se$ энергия активации обмена составляет 0.066(10) эВ и указанные значения энергии активации не меняются и для случая концентрации олова << 10^{17} ат/см^3 (данные ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнским ядром ^{119}Sb). Это указывает на вовлечение в процесс обмена электронами состояний валентной зоны.

9. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$ и $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ показано, что примесные атомы олова в твердых растворах PbS_zSe_{1-z} замещают атомы свинца и являются

двухэлектронными донорами с отрицательной корреляционной энергией (U^-– центрами), причем энергетические уровни, связанные с примесными атомами олова, находятся в нижней половине запрещенной зоны при $z \geq 0.5$ и на фоне разрешенных состояний валентной зоны при $z \leq 0.4$.

10. Исследован процесс электронного обмена между нейтральными и двукратно ионизованными U^-–центрами олова в частично компенсированных твердых растворах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$, энергия активации указанного процесса уменьшается от 0.111(5) eV для состава с z = 1 до 0.049(5) eV для составов с z = 0, и для всех значений z обмен реализуется за счет переноса одновременно двух электронов с использованием делокализованных состояний валентной зоны.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

I бўлим (I часть, part I)

1. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Бобохужаев К.У. Примесные атомы олова в стеклообразных As_xS_{1-x} и As_xSe_{1-x}. Неорганические материалы.-Россия, 2014.−Т. 50, № 11.− С. 1254−1260 (№1, Web of Sciens, IF:0.717)
2. Теруков Е.И., Серегин П.П., Марченко А.В., Жилина Д.В., Бобохужаев К.У. Рентгенофлуоресцентный анализ стекол $Ge_{1-x}Se_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ с использованием электронного возбуждения. Физика и техника полупроводников.-Россия, 2015. – Т.49, №10. – С.1397-1401. (№1, Web of Sciens, IF:0.822)
3. Марченко А.В., Жилина Д.В., Бобохужаев К.У., Николаева А.В., Теруков Е.И., Серегин П.П. Электронный обмен между примесными центрами олова в халькогенидах свинца. Физика твердого тела-Россия, 2015. – Т. 57, №10. – С.1928-1933. (№1, Web of Sciens, IF:0.844)
4. Марченко А.В., Николаева А.В., Серегин П.П., Шалденкова А.В., Бобохужаев К.У. Двухэлектронный обмен между U^- – центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках. Физика и химия стекла.- Россия, 2016. – Т.42, №2. – С. 232 - 243. (№1, Web of Sciens, IF:0.790)
5. Bobokhujaev K. U., Zaynabiddinov S. Electron exchange between impurity centers of tin in PbS and PbSe. Вестник НУУз. – Ташкент, 2017. – №2/2. – С.30-35.(01.00.00, №13,)

II бўлим (II часть; II part)

6. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Николаева А.В., Бобохужаев К.У. Двухэлектронный обмен между нейтральными и ионизованными U-минус центрами олова в селениде свинца. Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена.-Россия, 2015. –№173. – С.16-23.
7. Бобохужаев К.У., Николаева А.В., Марченко А.В., Теруков Е.И. Двухэлектронный обмен между примесными U-минус центрами. В сборнике: Физика диэлектриков (Диэлектрики-2014).Материалы XIII Международной конференции. Изд., Российского государственного ого университета им. А.И. Герцена.-Россия, Т. 2. 2014. С. 40-43.
8. К.У.Бобохужаев, А.В. Марченко, А.В., Николаева, Н.П. Серегин, А. Шалденкова Модель U-минус центров олова в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Сборник трудов IX Международной конференции. Санкт-Петербург. 1 – 7- июля 2014 г». СПб. Изд. Политехнического университета. 2014. С. 232 – 233.

9. Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, Т.Ю. Рабчанова, П.П. Серегин, Е.И. Теруков, К.У.Бобохужаев Проблемы определения состава халькогенидных стекол $As_mSe_nTe_{1-m-n}$ методом рентгенофлуоресцентного анализа. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Сборник трудов IX Международной конференции. Санкт-Петербург. 1 – 7- июля 2014 г.». СПб. Изд. Политехнического университета. 2014. С. 230 – 231.
10. Марченко А.В., Николаева А.В., Серегин Н.П., Серегин П.П., Бобохужасв К.У. Температурная зависимость частоты двухэлектронного обмена между примесными U-минус центрами олова в PbS. В сборнике: Термоэлектрики и их применение Доклады Межгосударственной конференции "Термоэлектрики и их применение". Санкт-Петербург, 01-30 ноября 2014 г. Изд. Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН. 2015. С. 279-284.
11. Теруков Е.И., Марченко А.В. Раснюк А.Н., Раснюк Е.Н., Серегин П.П., Шалденкова А.В., Бобохужаев К.У.. Электронный обмен между *U*-минус центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках. Сборник трудов X Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники-2016". Издательство СПбГУ. 2016. С. 107-108.
12. Марченко А.В., Теруков Е.И., Бобохужаев К.У., Раснюк А.Н., Серегин П.П., Шалденкова А.В. Электрическая активность примесных атомов железа в стеклообразном селениде мышьяка. Сборник трудов X Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники-2016". Издательство СПбГУ. 2016. С. 162-163.
13. П.П. Серегин , С. Зайнабидинов , К.У. Бобохужаев Двухэлектронный обмен между примесными U-минус центрами олова в сульфиде свинца. В сборнике: материалы научно-практической республиканской конференции с международным участием «Актуальные проблемы физики конденсированных сред и преподавания физики». Наманган, 6-9 июня 2016 г. Изд. НамГУ 2016. С. 7-11.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seregin N., Marchenko A., Seregin P. Emission Mössbauer spectroscopy. electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature supercomductors // Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland/Germany. 325 p. 2015.
2. Марченко А., Серегин П. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия. примеси и радиационные дефекты в полупроводниках // Verlag: Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken. Deutschland. 192 p. 2014.
3. Bordovsky G., Marchenko A., and Seregin P. Mossbauer of Negative Centers in Semiconductors and Superconductors // Identification, Properties, and Applicaton. Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 pp.
4. Серегин П.П., Бордовский Г.А., Марченко А.В. Мессбауэровские U^-–центры в полупроводниках и сверхпроводниках. Идентификация, свойства и применения // Academic Publishing GmbH & Co. 2011. 297 с.
5. Бордовский Г.А., Марченко А.В. Идентификация U^-– центров в кристаллических и стеклообразных полупроводниках и полуметаллах методом мессбауэровской спектроскопии // СПб. Наука. 2010. 279 с.
6. Цэндина К.Д. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // СПб.: Наука. 1996. 485с.
7. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела // М. Мир. 1986. 558 с.
8. Anderson P.W. Model for electronic structure of amorphous semiconductors // Physical Review Letters. 1975. V. 34. no 15. pp. 953-955.
9. Street R.A., Mott N.F. States in the gap in glassy semiconductors // Phys. Rev. Lett. 1975. V.35, №19. P.1293-1296.
10. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors // Phys. Rev. Lett. 1975. V.37, №.22. P.1504-1507.
11. Коломиец Б. Т., Назарова Т. Ф. Стеклообразные полупроводники. К вопросу о роли примеси в проводимости стеклообразных полупроводников. //Физика твердого тела. 1959. М.-Л.: Изд. АН СССР. с.22-25; Kolomiets B.T. Phys. Stat. Sol. 1964. Vol. 7, p. 359; 1964. N 3. p. 713.
12. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.; Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. М.Мир, 1969. 103 с.
13. Губанов А. И. Квантово-электронная теория аморфных проводников. // М. Л. Изд. АН СССР, 1963.

14. М. Бродский под ред. Аморфные полупроводники. // М.: Мир, 1982. 419 с.
15. Cohen M.H. Fritzsche H., Ovshinsky S.R. Simple band model for amorphous semiconducting alloys. // Phys. Rev. Lett. 1969. V.22. P.1065.
16. Bishop S. G., Strom U., and Taylor P. C. Optically Induced Localized Paramagnetic States in Amorphous Semiconductors // Physical Review Letters. 1976. V. 36. P. 543 – 547.
17. Watkins G.D. Negative-U properties for defects in solids // Festkoerperprobleme. 24, 163−189 (1984); Watkins G.D. in Deep Centers in Semiconductors, ed. by S.T. Pantelides, Gordon&Breach, NY (1986).
18. Блинов Л.Н. ЭПР спектроскопия халькогенидных стекол // Физика и химия стекла. 2003. т. 29. № 3. с. 203-223.
19. Gutlich P., Bill E., and Trautwein A.X. Mossbauer spectroscopy and transition metal chemistry. Fundamentals and applications // Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 2011.
20. Серегин П.П. Физические основы мессбауэровской спектроскопии // Изд. СПбГПУ, 2002. 162 с.
21. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV групп. Получение, исследование, применение. // СПб. 2008. 240 с.
22. Немов С.А., Равич Ю.И. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности (обзор) // Успехи физических наук. 1998. Т.168. с. 817-842.
23. Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. Структура и оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида свинца // Физика и техника полупроводников. 2010. т. 44. с.1394-1400.
24. Пашкеев Д.А., Селиванов Ю.Г., Felder F., Засавицкий И.И. Зависимость спектров фотолюминесценции эпитаксиальных слоев твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ от условий выращивания // Физика и техника полупроводников. 2010. т. 44. с. 891-896.
25. Артамкин А.И., Добровольский А.А., Винокуров, В.П.Зломанов, Гаврилкин С.Ю., Иваненко О.М., Мицен К.В., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р.Особенности примесных состояний ванадия в теллуриде свинца // Физика и техника полупроводников. 2010. т. 44. с.1591-1595.
26. Ахмедова Г.А., Абдинова Г.Дж., Абдинов Д.Ш. Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов PbTe, легированных таллием // Физика и техника полупроводников. 2011. т. 45. с.149-151.

27. Немов С.А., Равич Ю.И., Корчагин В.И. Энергия примесных резонансных состояний в теллуриде свинца с различным содержанием примеси таллия // Физика и техника полупроводников. 2011. т. 45. с.740-742.
28. Шамшур Д.В., Немов С.А., Парфеньев Р.В., Конончук М.С., Nizhankovskii V.I. Низкотемпературная проводимость и эффект Холла в полупроводниковых твердых растворах $(Pb_zSn_{1-z})_{0.84}In_{0.16}Te$ // Физика твердого тела. 2008. т. 50. с.1948-1952.
29. Скипетров Е.П., Голубев А.В., Слынько В.Е. Резонансный уровень галлия в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ под давлением // Физика и техника полупроводников. 2007. т. 41. с.149
30. Прокофьева Л.В., Виноградова М.Н., Зарубо С.В. Легирующий эффект олова в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и $Pb_{1-x}Sn_xS$ // ФТП. Т. 14. с. 2201-2204 (1980).
31. Зарубо С.В., Никулин Ю.А., Гуриева Е.А., Прокофева Л.В., Равич Ю.И., Виноградова М.Н., Жукова Т.Б. Энергия двухэлектронных примесных состояний олова в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с малым x // ФТП. Т. 16. с. 1892-1894 (1982); Вейс А.Н. Оптическое поглощение в $(Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-x}In_xTe$ // ФТП. 2002. Т.36. №2. С.183-186.
32. Seregin N.P., Nemov S.A., Stepanova T.R., Kozhanova Y.V., Seregin P.P. Local symmetry and electronic structure of atoms in the $Pb_{1-x}Sn_xTe$ lattices in the gapless state // Semiconductor Science and Technology. 2003. V. 18. pp. 334-336.
33. Немов С.А., Серегин П.П., Кожанова Ю.В., Серегин Н.П. Двухэлектронные центры олова, образующиеся в халькогенидах свинца в результате ядерных превращений // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. С. 1414-1419.
34. Немов С.А., Кастро Р.А., Алексеева А.Ю., Серегин П.П., Добродуб А.А. Двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. С. 1335-1337.
35. Кастро Р.А., Немов С.А., Серегин П.П. Обнаружение однократно ионизованного состояния двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией в твердых растворах Pb1-xSnxS // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 8. С. 927-929.
36. Немов С.А., Насрединов Ф.С., Серегин П.П., Серегин Н.П., Хужакулов Э.С. Статистика электронов в PbS с U^-–центрами // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. С. 309-312.

37. Немов С.А., Насрединов Ф.С., Серегин П.П., Серегин Н.П., Хужакулов Э.С. Энергетические параметры двухэлектронных центров олова в PbSe // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. С. 669-672.
38. Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Немов С.А., Серегин П.П., Иркаев С.М., Мелех Б.Т., Троицкая Н.Н. Нестандартные состояния атомов олова в смешанных халькогенидах серебра и олова со структурой типа NaCl // Физика твердого тела. 1996. Т. 38. С. 3308-3311.
39. Марченко А.В., Жилина Д.В., Бобохужаев К.У., Николаева А.В.,Теруков Е.И., Серегин П.П. Электронный обмен между примесными центрами олова в халькогенидах свинца // Физика твердого тела. 2015. 57. 10. 1928-1933.
40. Борисова З.У., Васильев Л.Н., Серегин П.П., Шипатов В.Т. Эффект Мессбауэра в полупроводниковой системе мышьяк-селен-олово. // Физика и техника полупроводников. 1970. Т. 4. с. 533-536.
41. Chepeleva I.V., Borisova Z.U., Vlasov Yu.G., Bychkov E.A. ESR and Mössbauer spectroscopy of iron-doped AgAsS and GeSbSe glasses // Journal of Non-Crystalline Solids Crystalline Solids. 1987. V. 97-98 (PART 1), pp. 659-662.
42. Серегин П.П., Васильев Л.Н. Влияние перехода стекло-кристалл на локальное окружение атомов теллура в As_2Te_3 и $As_2Se_3.As_2Te_3$ // Физика твердого тела. 1971. Т. 13С. 2699-2701.
43. Golovchak R., Shpotyuk O., Kozdras A., Riley B.J., Sundaram S.K., McCloy J.S. Radiation effects in physical aging of binary As-S and As-Se glasses // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2011. v. 103. pp. 213-218.
44. Yang G., Bureau B., Rouxel T., Gueguen Y., Gulbiten O., Roiland C., Soignard E., Lucas P. Correlation between structure and physical properties of chalcogenide glasses in the As_xSe_{1-x} system // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2010. v. 82. art. № 195206.
45. Серегин П.П., Сивков В.П., Насрединов Ф.С., Картенко Н.Ф., Васильев Л.Н., Бахтияров А.Ш. Механизм влияния примесных атомов золота на электрические и оптические свойства стеклообразных селенидов мышьяка // Физика и техника полупроводников. 1976. т. 10. С. 1325-1329.
46. Серегина Л.Н., Насрединов Ф.С., Мелех Б.Т., Маслова З.В., Тураев Э.Ю., Серегин П.П. Исследование локальной структуры стекол в системах кремний-теллур, германий-теллур и германий-теллур-мышьяк с помощью мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах олова // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3. С. 328-333.

47. Zavadil J., Kostka P., Pedlikova J., Ivanova Z.G., Zdansky K. Investigation of Ge based chalcogenide glasses doped with Er, Pr and Ho // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. v. 356. pp. 2355-2359
48. Бордовский Г.А., Кастро Р.А., Серегин П.П., Добродуб А.А. Свойства и структура стекол $(As_2Se_3)_{1-x}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ и $(As_2Se_3)_{1-x}(SnSe_2)_{z-x}(GeSe_2)_x$ // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. С. 438-445.
49. Бордовский Г.А., Кастро Р.А., Марченко А.В., Немов С.А., Серегин П.П. Термическая и радиационная устойчивость валентных состояний олова в структуре полупроводниковых стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. С. 1429-1433.
50. Бордовский Г.А., Кастро Р.А., Серегин П.П., Теруков Е.И Электрофизические свойства и строение халькогенидных стекол, включающих двухвалентное олово // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. С. 23-26.
51. Бордовский Г.А., Кастро Р.А., Марченко А.В., Серегин П.П. Термическая устойчивость зарядовых состояний олова в структуре стекла $(As_2Se_3)_{0.4}(SnSe)_{0.3}(GeSe)$ // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. С. 645-649.
52. Бордовский Г.А., Кастро Р.А., Марченко А.В., Серегин П.П. Радиационная устойчивость зарядовых состояний олова в стеклах $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. С. 650-654.
53. El-Kabany N. Effect of tellurium addition on the optical and physical properties of germanium selenide glassy semiconductors // Vacuum. 2010. v. 85. pp. 5-9
54. Бордовский В.А., Кастро Р.А., Марченко А.В., Серегин П.П. Структура и физико-химические свойства стекол $(AsSI)_{1-x}(As_2S_3)$, и $(AsSeI)_{1-x}(As_2Se_3)_x$ // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 5. С. 721-724.
55. Popescu M., Sava F., Lorinczi A. A new model for the structure of chalcogenide glasses: The closed cluster model // Journal of Non-Crystalline Solids. 2009. v. 355. pp. 1815-1819.
56. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Теруков Е.И., Серегин П.П., Лиходеева Т.В. Свойства и структура стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ и $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. С. 1353-1356.
57. Zhang S.N., Zhu T.J., Zhao X.B. Crystallization kinetics of $Si_{15}Te_{85}$ and $Se_{20}Te_{80}$ chalcogenide glasses // Physica B: Condensed Matter. 2008. v. 403. pp. 3459-3463.
58. Бордовский Г.А., Теруков Е.И., Анисимова Н.И., Марченко А.В., Серегин П.П. Локальная структура стеклообразных сплавов германий-сера,

германий-селен и германий-теллур // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. С. 1232-1236.
59. Abdel-Aziz M.M. Effect of thallium on the crystallization kinetics of the chalcogenide glasses $GeSe_2$ and $GeSe_4$ // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2005. v. 79. pp. 709-714.
60. Бордовский Г.А., Дземидко И.А., Марченко А.В., Серегин П.П. Структура и физико-химические свойства стекол систем $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-z}(Tl_2Se)_x$ и $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. С. 468-474.
61. Petrović V., Stojanović N., Slankamenac M.P., Lukić S.R. Amplifying characteristics Er-doped chalcogenide glass As-S-Ge // Hemijska Industrija. 2010. v. 64. pp. 183-186.
62. Марченко А.В. Локальная структура полупроводниковых стекол систем германий-сера и германий-селен // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. С. 333-341.
63. Singh R., Tripathi S.K., Kumar S. Role of Pb additive in the density of localized states in a-$Ge_{20}Se_{80}$ glassy alloy // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2007. v. 9. pp. 1974-1978.
64. Boolchand P., Chen P., Jin M., Goodman B., Bresser W.J. 129I and 119Sn Mössbauer spectroscopy, reversibility window and nanoscale phase separation in binary Ge_xSe_{1-x} glasses // Physica B: Condensed Matter. 2007. V. 389. pp. 18-28.
65. Skordeva E., Pamukchieva V., Arsova D., Lippens P.-E., Womes M., Jumas J.-C., Guimon M.-F., Gonbeau D. Mössbauer and XPS structural study of (Ge, Sn)-As-S glasses // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2007. V. 9. pp. 2516-2520.
66. Бордовский Г.А., Гладких П.В., Кожокарь М.Ю., Марченко А.В., Серегин П.П., Теруков Е.И. Двухэлектронные центры олова, образующиеся в стеклообразных халькогенидах мышьяка в результате ядерных превращений // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 8. С. 1012-1016.
67. Gueguen Y., Sangleboeuf J.C., Keryvin V., Lépine E., Yang Z., Rouxel T., Point C., Lucas P. Photoinduced fluidity in chalcogenide glasses at low and high intensities: A model accounting for photon efficiency // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2010. v. 82. art. № 134114.
68. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Ali H.M., Гладких П.В., Кожокарь М.Ю. Двухэлектронные центры олова, образующиеся в

халькогенидных стеклах в результате ядерных превращений // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 6. С. 828-834.
69. Бордовский Г.А., Гладких П.В., Кожокарь М.Ю., Марченко А.В., Серегин П.П., Теруков Е.И. Примесные центры олова в стеклообразных халькогенидах германия // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 10. С. 1399-1404.
70. Golovchak R., Shpotyuk O., Kozdras A. On the reversibility window in binary As-Se glasses // Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics. 2007. v. 370. pp. 504-508
71. Бордовский Г.А., Дашина А.Ю., Марченко А.В., Серёгин П.П., Теруков Е.И. Примесные центры олова в стеклообразных халькогенидах мышьяка // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 6. С. 801-805.
72. Бордовский Г.А., Немов С.А., Марченко А.В., Серегин П.П. Мессбауэровские исследования двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией в кристаллических и аморфных полупроводниках (Обзор) // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 1. С. 3-23.
73. Бордовский Г.А., Кожокарь М.Ю., Марченко А.В., Налетко А.С., Серегин П.П. U-центры олова, образующиеся в результате ядерных превращений в стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 7. С. 1276-1280.
74. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Анисимова Н.И., Кожокарь М.Ю., Серегин П.П. Состояние примесных атомов олова в стеклообразных халькогенидах германия // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 1. С. 64-75.
75. Iovu M., Andriesh A., Culeac, I. Fluorescence properties of As_2S_3 glass doped with rare-earth elements // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2005. v.7 .pp. 2323-2331.
76. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П. Влияние аморфизации на локальное окружение атомов в халькогенидах мышьяка // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 5. С. 706-711.
77. Moharram A.H., Abdel-Baset A.M. Structural correlations of $Ge_{20}Se_{80-x}Te_x$ glasses based on reverse Monte Carlo simulation // Journal of Alloys and Compounds. 2010. v. 508. pp. 37-41.
78. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Теруков Е.И. Исследование влияния аморфизации на локальную структуру халькогенидов мышьяка // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 1. С. 7-10.

79. Golovchak R., Kozdras A., Shpotyuk O. Optical signature of structural relaxation in glassy $As_{10}Se_{90}$ // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. v. 356. pp. 1149-1152.
80. Бордовский В.А., Анисимова Н.И., Марченко А.В., Серегин П.П. Влияние облучения на локальное окружение атомов халькогенов в стеклообразных пленках систем As-S, As-Se и As-S-Se // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 1. С. 34-39.
81. Sundaram S.K., McCloy J.S., Riley B.J., Murphy M.K., Qiao H.A., Windisch C.F., Walter E.D., Shpotyuk O. Gamma radiation effects on physical, optical, and structural properties of binary As-S glasses // Journal of the American Ceramic Society. 2012. v. 95. pp. 1048-1055.
82. Бордовский Г.А., Немов С.А., Анисимова Н.И., Дземидко И.А., Марченко А.В., Серегин П.П. Фотоструктурные перестроения полупроводниковых стекол As-S и As-Se // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 3. С. 369-371.
83. Golovchak R., Shpotyuk O., McCloy J.S., Riley B.J., Windisch C.F., Sundaram S.K., Kovalskiy A., Jain H. Structural model of homogeneous As-S glasses derived from Raman spectroscopy and high-resolution XPS // Philosophical Magazine. 2010. v. 90. pp. 4489-4501.
84.. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Nagy P.M., Dyachyns'Ka O.M. Real-time atomic force microscopy imaging of photoinduced surface deformation in Asx Se100-x chalcogenide films // Applied Physics Letters. 2010. v. 96. art. № 111908.
85. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Смирнова Н.Н., Теруков Е.И. Определение состава стекол и пленок As-Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // Письма в Журнал технической физики. 2009. 35. 15-22.
86. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Смирнова Н.Н., Теруков Е.И. Определение состава бинарных халькогенидных стекол методом рентгенофлуоресцентного анализа // Физика и техника полупроводников. 2010. 44. 26-29.
87. De Moura P.R., Almeida D.P., de Lima J.C. Photo-induced effects in chalcogenide thin films under irradiation by synchrotron light // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2007. v. 155. pp. 129-135.
88. Бордовский В.А., Марченко А.В., Насрединов Ф.С., Кожокарь М.Ю., Серегин П.П. Определение количественного состава стекол и пленок As—Se и Ge-Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // Физика и химия стекла. 2010. 36. 504-509.

89. Бордовский Г.А., Гладких П.В., Еремин И.В., Марченко А.В., Серегин П.П., Смирнова Н.Н., Теруков Е.И. Рентгенофлуоресцентный анализ халькогенидных стекол As-Ge-Se // Письма в Журнал технической физики. 2011. 37. 15-20.
90. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Кожокарь М.Ю., Насрединов Ф.С., Серегин П.П. Определение состава многокомпонентных халькогенидных стеклообразных полупроводников методом рентгенофлуоресцентного анализа // Физика и химия стекла. 2013. 39. 545-552.
91. Shatnawi M.T.M., Farrow C.L., Chen P., Boolchand P., Sartbaeva A., Thorpe M.F., Billinge S.J.L. Search for a structural response to the intermediate phase in Ge_xSe_{1-x} glasses // Physical Review B - Condensed Matter and Materials. 2008. v. 77. art. № 094134
92. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Николаева А.В., Серегин П.П., Теруков Е.И. Определение состава многокомпонентных халькогенидных полупроводников методом рентгенофлуоресцентного анализа // Физика и техника полупроводников. 2014. 48. 272-277
93. Golovchak R., Kozdras A., Kozyukhin S., Shpotyuk O. High-energy γ-irradiation effect on physical ageing in Ge-Se glasses // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009. v. 267. pp. 2958-2961
94. Бордовский Г.А., Немов С.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Зайцева А.В. Мессбауэровские U^-–центры как инструмент исследования бозе-конденсации в полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 10. С. 1172-1179.
95. Бордовский Г.А., Немов С.А., Марченко А.В., Зайцева А.В., Кожокарь М.Ю., Серегин П.П. Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 4. С. 437-440.
96. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Анисимова Н.И., Зайцева А.В., Серегин П.П. Двухэлектронные центры олова с отрицательной корреляционной энергией в сульфиде свинца // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. С. 297-307.
97. Марченко А.В., Жилина Д.В., Бобохужаев К.У., Николаева А.В.,Теруков Е.И., Серегин П.П. Электронный обмен между примесными центрами олова в халькогенидах свинца // Физика твердого тела. 2015. 57. 10. 1928-1933.
98. Теруков Е.И., Марченко А.В., Зайцева А.В., Серегин П.П. Двухэлектронные центры германия с отрицательной корреляционной энергией в

халькогенидах свинца // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. № 12. С. 1434-1439.

99. Seregin N.P., Nemov S.A., Stepanova T.R., Kozhanova Y.V., Seregin P.P. Local symmetry and electronic structure of atoms in the Pb1-xSnxTe lattices in the gapless state // Semiconductor Science and Technology. 2003. V. 18. pp. 334-336.

100. Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Немов С.А., Серегин П.П., Троицкая Н.Н., Бондаревский С.И. Положение применых атомов сурьмы в решетке PbTe, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии. Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. С. 1321-1322.

101. Golovchak R., Kozdras A., Kozyukhin S., Shpotyuk O. High-energy γ-irradiation effect on physical ageing in Ge-Se glasses. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009. v. 267. pp. 2958-2961.

102. Насрединов Ф.С., Прокофьева Л.В., Зарубо С.В., Курмантаев А.Н., Серегин П.П. Наблюдение двухэлектронного обмена между центрами олова в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1983. Т. 38. С. 20-22

Малой ул. к. Бобохужаев У.

РОССИЯ,
197101, Санкт-Петербург,
Ул. Рентгена, д.1

КОМИТА COMITA

1, Rentgena St,
Saint-Petersburg, 197101,
RUSSIA

Закрытое акционерное общество

Joint Stock Company

тел.: (812) 322-94-00 факс: (812) 322-94-00

tel: 7-812-322-94-00 fax: 7-812-322-94-00

Ректору Национального Университета
Узбекистана им. М. Улугбека

проф. А.Р. Марахимову

100 174, Ташкент,
ул. Университетская, 4

Многоуважаемый Авазжан Рахимович!

У нас имеется тесная связь с научной лабораторией под руководством проф. П.П. Серегина в Санкт-Петербурге при Российском государственном педагогическом университете им. А.И. Герцена, где стажировался и получил несколько научных результатов по тематике «Мессбауэровское исследование электронного обмена между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках» Ваш научный сотрудник К.У. Бобохужаев.

В частности, полученные К.У. Бобохужаевым результаты контроля состава образцов (кристаллических и стеклообразных) осуществлялись методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на анализаторе Х-Арт М производства ЗАО «Комита».

Методы РФА были применены при анализе состава кристаллических и стеклообразных материалов, причем для этого было разработано специализированное программное обеспечение. Использование научных результатов позволило расширить температурный диапазон исследования кристаллических и стеклообразных материалов.

С уважением,

Зам. Генерального Директора, *к.ф.-м.н.*

_____ Серебряков Александр Сергеевич

21 февраля 2018 г.

Закрытое акционерное общество "КОМИТА" Санкт-Петербург

O'zMU
AXBOROT OILISH
18 9. 03
225

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена» (РГПУ им. А. И. Герцена)

Наб. р. Мойки, д. 48, Санкт-Петербург, 191186.
Тел. (812) 314-7676. Факс (812) 314-7654.
E-mail: omo@herzen.spb.ru

Ректору Национального Университета Узбекистана им.М.Улугбека проф. А.Р.Марахимову

26.02.2018 № 19/51

Уважаемый Авазжан Рахимович!!!

У нас имеется тесная связь с научной лабораторией, под руководством П.П.Серегина при Российском государственном педагогическом университете им. А.И.Герцена, где стажировался и получил несколько научных результатов по тематике «Мессбауэровское исследование электронного обмена между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках» Ваш научный сотрудник К.У.Бобохужаев.

В частности, полученные результаты К.У.Бобохужаевым по механизмам электронного обмена между зарядовыми состояниями и их энергии активации применены при решении многочисленных практических задач. В том числе выявленные им процессы возникновения зарядовых состояний в зависимости от состава образцов на основе PbSe и PbS:

установленные в рамках модели обмена электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорного U^- – центра, образованного оловом, объяснения зависимости центрального сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn соединений $Pb_{1-x}Sn_xS_{1-z}Se_z$ от состава, использованы при интерпретации и объяснении некоторых результатов гранта научно-исследовательского института физики при Российском государственном педагогическом университете на тему: «Исследования фазовых превращений в электронных подсистемах неупорядоченных полупроводников (стеклообразные материалы, аморфные пленки, наноструктуры, поверхность кристаллов)» (2009-2011 гг).

Проректор по региональному и международному сотрудничеству доктор педагогических наук, профессор О.А.Камарова

Директор НИИ Физики доктор физ-мат. наук, профессор Оховатский Ю.А.