

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНО- И ДВУХЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ НЕЙТРАЛЬНЫМИ И ИОНИЗОВАННЫМИ ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© В.Ф.Мастеров, Ф.С.Насрединов, С.А.Немов, П.П.Серегин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 10 мая 1995 г. Принята к печати 17 июля 1995 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии обнаружен процесс быстрого одноэлектронного обмена между нейтральными и ионизованными акцепторными центрами железа в частично компенсированном GaP и процесс двухэлектронного обмена между нейтральными и ионизованными донорными центрами олова в частично компенсированном PbSe. Сделан вывод, что в обоих случаях обмен между примесными центрами осуществляется через состояния валентной зоны.

1. Введение

Мессбауэровская спектроскопия является эффективным методом идентификации зарядового состояния примесных атомов в полупроводниках. В частности, такие исследования были проведены для случая примесных атомов железа в соединениях типа $A^{III}B^V$ и примесных атомов олова в халькогенидах свинца [1]. Было показано, что зарядовое состояние примесных атомов зависит от положения уровня химического потенциала в запрещенной зоне полупроводника, при этом были идентифицированы нейтральные и ионизованные примесные центры.

Однако мессбауэровская спектроскопия открывает также возможности исследования процессов электронного обмена между нейтральными и ионизованными примесными центрами в частично компенсированном материале (когда уровень химического потенциала стабилизируется в энергетической полосе, образованной примесными атомами). В настоящей работе излагаются основные экспериментальные результаты и их интерпретация для случая одно- и двухэлектронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами (железа в GaP и олова в халькогенидах свинца). Методика измерения мессбауэровских

спектров и технология приготовления образцов описаны в [1]. Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров ^{57}Fe приводятся относительно $\alpha\text{-Fe}$, а спектров ^{119}Sn — относительно SnO_2 .

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. *Одноэлектронный обмен между нейтральными и ионизованными акцепторными центрами железа в GaP.* Из-за малой растворимости железа в GaP ($\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) для исследования состояния примесных атомов железа возможно использование лишь эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии: в GaP методом диффузионного легирования вводится радиоактивный изотоп ^{57}Co , после распада которого образуется мессбауэровский зонд ^{57m}Fe . При анализе экспериментальных результатов следует иметь в виду, что $N_{\text{Co}} \gg N_{\text{Fe}}$ ($N_{\text{Co}}, N_{\text{Fe}}$ — концентрации примесных атомов кобальта и железа в GaP), так что положение уровней химического потенциала задается как концентрациями примесных атомов кобальта и дополнительной мелкой примеси, так и положением энергетических уровней, создаваемых ими. При этом, согласно электрическим и оптическим измерениям, примесные атомы кобальта и железа образуют в запрещенной зоне GaP глубокие акцепторные уровни, лежащие на несколько десятых эВ выше вершины валентной зоны [2].

Линия эмиссионного мессбауэровского спектра примесных атомов ^{57}Co (^{57m}Fe) для дырочных образцов GaP (акцепторной примесью служил цинк и уровень химического потенциала находился вблизи вершины валентной зоны) имела изомерный сдвиг $\delta = 0.75 (1) \text{ мм/с}$ при 295 К ($\delta = 0.77 (1) \text{ мм/с}$ при 80 К). Этот спектр отвечал нейтральным центрам железа $[\text{Fe}]^0$ (δ_n) (заряд центров $[\text{Fe}]$ дается относительно заряда замещаемых атомов галлия). Спектр примесных атомов ^{57}Co (^{57m}Fe) для перекompенсированных электронных образцов GaP (донорной примесью служил теллур, причем $N_{\text{Te}} > N_{\text{Co}}$, где N_{Te} — концентрация теллура, и уровень химического потенциала находился вблизи дна зоны проводимости) имел сдвиг $\delta = 0.36 (1) \text{ мм/с}$ при 295 К ($\delta = 0.38 (1) \text{ мм/с}$ при 80 К). Этот спектр отвечает ионизованным центрам железа $[\text{Fe}]^-$ (δ_i).

Рассмотрим ситуацию, возникающую в том случае, когда уровень химического потенциала μ находится вблизи энергетического уровня железа E_{Fe} . Для частично компенсированного материала с примесью теллура, при условии $N_{\text{Co}} > N_{\text{Te}}$ химический потенциал привязан к уровню кобальта E_{Co} :

$$\mu = E_{\text{Co}} - kT \ln \beta_{\text{Co}} G, \quad (1)$$

где β_{Co} — фактор вырождения уровня кобальта,

$$G = (N_{\text{Co}} - N_{\text{Te}} - p + n) / (N_{\text{Te}} + p - n),$$

здесь n, p — концентрации электронов и дырок. Для такого случая отношение концентраций нейтральных N_n и ионизованных N_i центров железа может быть записано

$$P = N_n / N_i = G(\beta_{\text{Co}} / \beta_{\text{Fe}}) \exp[(E_{\text{Fe}} - E_{\text{Co}}) / kT], \quad (2)$$

где β_{Fe} — фактор вырождения уровня железа.

Таким образом, при достаточном близком величинах E_{Fe} и E_{Co} , варьируя концентрации кобальта и теллура, можно добиться значения $P \simeq 1$. Структура мессбауэровских спектров для последнего случая будет зависеть как от частоты электронного обмена ν между центрами $[Fe]^0$ и $[Fe]^-$, так и от использованного варианта мессбауэровской спектроскопии.

1. Если время электронного обмена между $[Fe]^0$ и $[Fe]^-$ $\tau = 1/\nu$ много меньше времени жизни мессбауэровского уровня ^{57m}Fe ($\tau_0 \simeq 10^{-7}$ с), то в абсорбционном и эмиссионном мессбауэровских спектрах будет наблюдаться одна линия с изомерным сдвигом

$$\delta = (\delta_i - P\delta_n)/(P + 1). \quad (3)$$

2. Если $\tau \gg \tau_0$, то в абсорбционном мессбауэровском спектре наблюдались бы две линии, отвечающие $[Fe]^0$ и $[Fe]^-$ с отношением интенсивностей, близким к P . Однако в эмиссионном мессбауэровском спектре будет наблюдаться лишь одна линия, отвечающая $[Fe]^0$. Это объясняется тем, что электронный захват в материнском ядре ^{57}Co приводит вначале к появлению многократно заряженных ионов железа, которые за время, много меньшее τ_0 , переходят в состояние $[Fe]^0$, и затем медленно (за время $\tau \gg \tau_0$) устанавливается равновесие между $[Fe]^-$ и $[Fe]^0$. К моменту τ_0 равновесие не успевает установиться и, как следствие, в эмиссионном мессбауэровском спектре будет наблюдаться только состояние $[Fe]^0$.

Образцы с $P \simeq 1$ были получены нами путем диффузии ($1150^\circ C$, 3 мин) ^{57}Co в монокристаллический GaP ($p = 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$). Поверхность образца травилась в смеси HF и HNO $_3$, удалялся приповерхностный слой толщиной 40 мкм и затем последовательно снимались слои, содержащие концентрации кобальта $2 \cdot 10^{17}$, 10^{17} и $5 \cdot 10^{16}$ ат/см 3 . Эти слои служили мессбауэровскими источниками. Поскольку концентрация теллура во всех образцах была $5 \cdot 10^{16}$ ат/см 3 , величина отношения G в них изменялась от 2.92 до 0, а уровень химического потенциала перемещался от середины запрещенной зоны (при $G = 0$) до положения на несколько kT ниже E_{Co} (при $G = 2.92$).

Мессбауэровские спектры при 295 К для всех указанных слоев представляют собой одиночные, несколько уширенные линии ($\Gamma = 0.050(2)$ мм/с) с изомерным сдвигом, уменьшающимся по мере увеличения G (рис. 1). На рис. 2 представлена теоретическая зависимость δ от P , а экспериментальные данные удовлетворяют теоретической зависимости (3), если параметр $(\beta_{Co}/\beta_{Fe}) \exp[(E_{Fe} - E_{Co})/kT] = 0.30(3)$. Полагая $\beta_{Co}/\beta_{Fe} = 1$ (поскольку эта величина не может сильно отличаться от 1), получим $E_{Fe} = E_{Co} - 0.031(3)$ эВ.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о наличии быстрого ($\tau \ll \tau_0$) электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами железа. Этот обмен можно представить как захват центром $[Fe]^-$ дырки с последующим ее забросом в валентную зону. Для такого процесса время жизни ионизованного центра $[Fe]^-$ τ_i определяется скоростью захвата этим центром дырки:

$$\tau_i = 1/p\sigma V, \quad (4)$$

где p — концентрация дырок, V — их тепловая скорость, σ — сечение захвата дырки центром $[Fe]^-$.

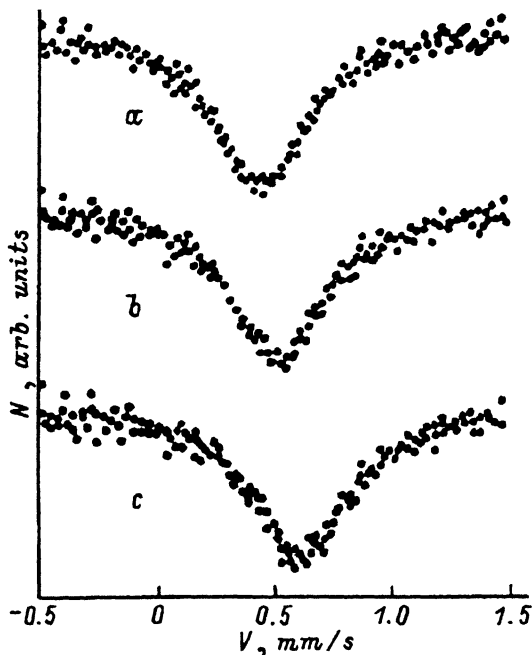


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Co (^{57m}Fe) в GaP ($n = 5 \cdot 10 \text{ см}^{-3}$) при 295 К. Концентрация кобальта, ат/см $^{-3}$: а — $2 \cdot 10^{17}$, б — 10^{17} и с — $5 \cdot 10^{16}$.

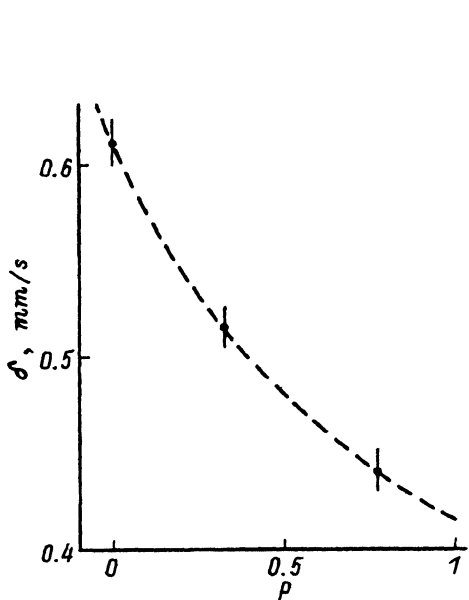


Рис. 2. Теоретическая (пунктирная кривая) и экспериментальная (точки) зависимости изомерного сдвига δ от отношения концентрации нейтрального и ионизованного состояний центров железа в GaP.

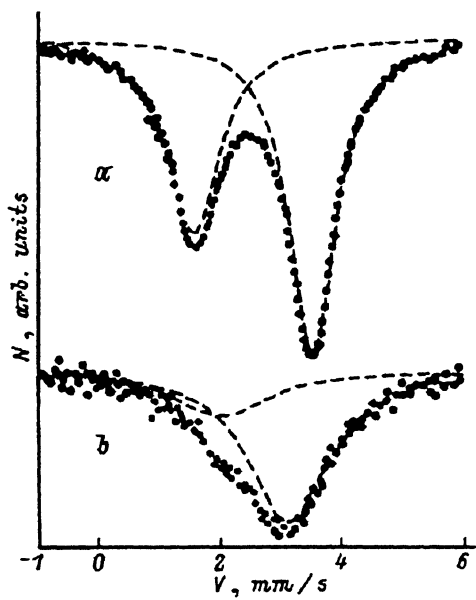


Рис. 3. Абсорбционные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в $\text{Pb}_{0.963}\text{Sn}_{0.017}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ при 80 К (а) и 295 К (б).

Согласно холловским измерениям, для исследованных образцов $p = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $V = 10^7 \text{ см/с}$ и, используя $\sigma = 10^{-13} \text{ см}^2$ (нижний предел для сечения захвата дырки кулоновским центром), получим $\tau_i = \tau_n = 10^{-9} \text{ с}$ (здесь τ_n — время жизни центра $[\text{Fe}]^0$), т. е. за время τ_0 происходит более 10^2 актов перезарядки центров железа и в мессбауэровском спектре наблюдается «усредненное» состояние примесных центров железа.

Следует иметь в виду, что в запрещенной зоне GaP имеются не только основные, но и возбужденные состояния уровней, образованных центрами железа [3]. Однако учет этих состояний может привести только к увеличению скорости электронного обмена по сравнению со случаем, обсуждавшимся выше, т. е. к более быстрому переходу в основное состояние центров железа. Поэтому полученная нами оценка относительного положения уровней железа и кобальта относится к их основным состояниям.

Мы попытались уменьшить частоту электронного обмена путем понижения температуры измерения спектров. Однако при 80 К спектры всех слоев представляли собой одиночные линии, отвечающие центрам $[\text{Fe}]^-$ ($\delta = 0.61(1) \text{ мм/с}$). Очевидно, это свидетельствует не о замедлении процесса электронного обмена (в случае $\tau \gg \tau_0$ в эмиссионном мессбауэровском спектре наблюдалось бы только состояние $[\text{Fe}]^0$), а о температурном сдвиге уровня химического потенциала (см. соотношение (1)), так что при 80 К все центры железа оказываются в ионизованном состоянии.

2.2. Двухэлектронный обмен между нейтральными и ионизованными донорными центрами олова в PbSe и PbS.

2.2.1. С е л е н и д с в и н ц а. Для исследований были синтезированы образцы PbSe, легированные оловом и дополнительной донорной (сверхстехиометрический свинец) или акцепторной (натрий и галлий) примесью, причем расчет исходной шихты составлялся исходя из предположения, что олово, натрий и галлий замещают атомы свинца: $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$ (здесь А — натрий или галлий).

Согласно [1], примесные атомы олова образуют в PbSe систему глубоких двухэлектронных донорных уровней, расположенных в валентной зоне. Только нейтральные центры олова $[\text{Sn}]^0$ (заряд центров, обозначенных $[\text{Sn}]$, приводится относительно атомов свинца) обнаруживаются в электронных образцах PbSe:Sn (донором служат дефекты структуры, появляющиеся при введении избыточного свинца). Изомерный сдвиг мессбауэровских спектров таких образцов слабо зависит от температуры и соответствует двухвалентному олову Sn^{2+} (см. таблицу). С другой стороны, только двукратно ионизованные центры олова $[\text{Sn}]^{2+}$ обнаруживаются в перекомпенсированных дырочных образцах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$ ($x = 0.05$, $y = 0.02$), причем изомерный сдвиг мессбауэровских спектров слабо зависит от температуры и соответствует четырехвалентному олову Sn^{4+} (см. таблицу).

Для изучения электронного обмена между центрами олова был синтезирован образец с составом, соответствующим $x = 0.017$, $y = 0.02$, содержащий примерно одинаковые концентрации центров $[\text{Sn}]^{2+}$ и $[\text{Sn}]^{4+}$. Концентрация дырок в образце $p = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ оставалась неизменной в

Состав образца	Sn ²⁺						Sn ⁴⁺						
	T, K						T, K						
	80			295			80			295			
	δ	Γ	δ	Γ	δ	Γ	δ	Γ	δ	Γ	δ	Γ	R
Pb _{0.99} ¹¹⁹ Sn _{0.01} Se	3.65	0.77	3.63	0.77	1.52	0.76	1.50	0.77	1.50	0.77	1.50	0.77	
Pb _{0.975} ¹¹⁹ Sn _{0.005} Na _{0.01} Tl _{0.01} Se	3.53	0.92	3.13	1.56	1.58	1.05	2.05	1.37	2.05	1.37	2.05	1.37	3.52
Pb _{0.963} ¹¹⁹ Sn _{0.017} Na _{0.01} Tl _{0.01} Se	3.60	0.96	3.12	1.62	1.57	1.07	1.98	1.42	1.98	1.42	1.98	1.42	3.2
Pb _{0.963} ^{119mm} Sn _{0.017} Na _{0.01} Tl _{0.01} Se	3.55	0.91	3.12	1.46	1.59	1.05	2.01	1.34	2.01	1.34	2.01	1.34	3.61
Pb _{0.98} ¹¹⁹ Sn _{0.01} Na _{0.01} Se	3.70	0.77	3.65	0.76									
Pb _{0.99} ¹¹⁹ Sn _{0.01} S					1.25	0.78	1.23	0.77	1.23	0.77	1.23	0.77	
Pb _{0.97} ¹¹⁹ Sn _{0.01} Na _{0.01} Tl _{0.01} S	3.70	0.81	3.60	0.87	1.25	0.83	1.37	0.89	1.37	0.89	1.37	0.89	0.69
Pb _{0.96} ¹¹⁹ Sn _{0.02} Na _{0.01} Tl _{0.01} S	3.76	0.84	3.68	0.89	1.26	0.83	1.32	0.91	1.32	0.91	1.32	0.91	0.7
Pb _{0.96} ^{119mm} Sn _{0.02} Na _{0.01} Tl _{0.01} S	3.69	0.80	3.62	0.85	1.24	0.82	1.36	0.86	1.36	0.86	1.36	0.86	0.71
Pb _{0.98} ¹¹⁹ Sn _{0.01} Na _{0.01} S													

Примечание. Погрешность в определении δ и Γ равна ± 0.02 мм/с, в определении R — ± 0.05 .

интервале от 80 до 295 К, что соответствует вырожденному дырочному газу. При наличии электронного обмена между ионами $[\text{Sn}]^{2+}$ и $[\text{Sn}]^{4+}$ каждый центр олова часть времени пребывает в нейтральном (τ_n), а часть времени — в ионизованном (τ_i) состояниях. Если время жизни центров олова в каждом из этих состояний много больше времени жизни мессбауэровского уровня ядра ^{119}Sn ($\tau_0 = 20$ нс), то мессбауэровский спектр будет представлять собой суперпозицию спектров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$, причем отношение площадей под соответствующими линиями (J_n и J_i) определяется как

$$R = J_n/J_i = f_n\tau_n/f_i\tau_i, \quad (5)$$

где f_n , f_i — коэффициенты Мессбауэра для центров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ соответственно.

Если же величины τ_n и τ_i становятся меньше τ_0 , то линии $[\text{Sn}]^{2+}$ и $[\text{Sn}]^0$ в мессбауэровском спектре должны сближаться и в пределе быстрого электронного обмена ($\tau_n, \tau_i \ll \tau_0$) в спектре будет наблюдаться одиночная линия, соответствующая «усредненному» состоянию центра олова с изомерным сдвигом

$$\delta = (\delta_i - R\delta_n)/(R + 1). \quad (6)$$

Как видно из рис. 3, мессбауэровские спектры образца с $x = 0.017$, $y = 0.02$ при 80 и 295 К представляют собой суперпозицию двух одиночных линий, отвечающих ионам Sn^{2+} и Sn^{4+} , но изомерные сдвиги этих линий существенно зависят от температуры (см. таблицу). При 80 К изомерные сдвиги линий Sn^{2+} и Sn^{4+} для данного образца близки к изомерным сдвигам описанных выше центров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$, хотя и наблюдается незначительное сближение линий Sn^{2+} и Sn^{4+} . Это свидетельствует о том, что при 80 К в PbSe реализуется ситуация медленного электронного обмена между центрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ ($\tau_n, \tau_i > \tau_0$). Повышение температуры сопровождается резким сближением линий Sn^{2+} и Sn^{4+} . Этот факт однозначно указывает на протекание электронного обмена между состояниями $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$, причем характерное время обмена между состояниями оказывается порядка τ_0 , поскольку в спектре наблюдается не одна линия «усредненного» состояния, а сохраняются отдельные линии Sn^{2+} и Sn^{4+} . Подчеркнем, что для центров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ изомерные сдвиги слабо зависят от температуры и поэтому наблюдавшееся для спектра указанного выше образца сближение линий при повышении температуры нельзя объяснить температурной зависимостью изомерного сдвига каждого из состояний $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$. Наконец, отметим, что обнаруженный электронный обмен между центрами $[\text{Sn}]^{2+}$ и $[\text{Sn}]^0$ отражает перенос одновременно двух электронов, поскольку, как видно из экспериментальных мессбауэровских спектров, указанный обмен не приводит к появлению однократно ионизованного центра $[\text{Sn}]^+$ (он соответствовал бы трехвалентному олову Sn^{3+}).

В принципе возможны два механизма электронного обмена между центрами олова: туннельный перенос электронов непосредственно между ионами олова и обмен между центрами олова с использованием со-

стояний валентной зоны. Скорость электронного обмена в первом случае должна зависеть от концентрации олова. Был приготовлен образец состава $\text{PbSe}:\langle\text{Sn},\text{A}\rangle$ ($x = 0.01$, $y = 0.01$). Оказалось, что для него ширина и положение линий мессбауэровских спектров Sn^{2+} и Sn^{4+} совпадают с параметрами соответствующих спектров, полученными для образца с $x = 0.017$, $y = 0.02$ (см. таблицу). Следовательно, частота электронного обмена практически не зависит от концентрации олова и можно пренебречь обменом непосредственно между центрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$.

Отметим, что уровни олова в PbSe лежат в валентной зоне; но температурная зависимость частоты обмена ν указывает на необходимость затрат энергии для перехода электронов между локализованными состояниями центров олова и делокализованными состояниями валентной зоны, что эквивалентно существованию энергетического барьера между ними.

Очевидно, для примесных центров олова в PbSe существует возможность экспериментальной проверки высказанного в разд. 2.1 положения о различии в структуре абсорбционных и эмиссионных мессбауэровских спектров в случае медленного электронного обмена. Действительно, конвертированный изомерный переход с энергией 65 КэВ в ^{119m}Sn , который предшествует мессбауэровскому переходу и сопровождается оже-процессом, приводит к возникновению высокозарядных состояний олова. Эти состояния на время τ_0 , много меньшее времени жизни мессбауэровского уровня ^{119m}Sn , переходят в состояние Sn^{4+} . Поскольку при 80 К для образца с $x = 0.017$, $y = 0.02$ время установления равновесия τ между состояниями $[\text{Sn}]^{2+}$ и $[\text{Sn}]^0$ много больше τ_0 , в эмиссионном мессбауэровском спектре образца указанного состава при 80 К должна наблюдаться только линия Sn^{4+} . При 295 К $\tau \simeq \tau_0$ и в эмиссионном мессбауэровском спектре должны наблюдаться обе линии ($[\text{Sn}]^{2+}$ и $[\text{Sn}]^0$), однако интенсивность линии $[\text{Sn}]^0$ будет существенно меньше, чем в абсорбционном спектре образца того же состава.

Для проверки этих заключений с использованием радиоактивного изотопа ^{119m}Sn был синтезирован образец с составом $x = 0.017$, $y = 0.02$ и измерены его эмиссионные мессбауэровские спектры при 80 и 295 К. Как видно из таблицы, структура эмиссионных спектров близка к таковой для абсорбционных мессбауэровских спектров, а обработка экспериментальных спектров также показала их близость.

Может быть две причины аномального поведения эмиссионных мессбауэровских спектров: различие в локальном окружении центров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ и наличие особого механизма установления равновесия между центрами олова, действующего для случая первоначально ионизованных атомов олова. Естественной причиной различия в локальном окружении центров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ может быть образование ассоциатов ионов Sn^{4+} с ионизованными акцепторами. Мы попытались обнаружить существование таких ассоциатов путем измерения ширины спектральной линии ^{119}Sn для образцов с составом $x = 0.01$, $y = 0$ (в них присутствуют только центры $[\text{Sn}]^0$) и с составом $x = 0.005$, $y = 0.02$ (в них присутствуют только центры $[\text{Sn}]^{4+}$). Наличие указанных ассоциатов должно приводить по крайней мере к уширению спектра второго

образца. Однако, как видно из таблицы, для обоих спектров ширина линии оказалась одинаковой и равной аппаратурной ширине. Следовательно, наиболее вероятным представляется существование особого механизма установления равновесия между центрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$, образовавшимися в результате процесса нейтрализации высокозаряженных атомов олова.

2.2.2. С у л ь ф и д с в и п ц а. Как и в случае PbSe, для PbS состав исходной шихты соответствовал формуле $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$, предполагающей, что примесные атомы олова и акцепторные примеси А (натрий и галлий) замещают атомы свинца.

Согласно данным [1], примесные атомы олова образуют в PbS систему глубоких двухэлектронных уровней, лежащих в нижней половине запрещенной зоны. Только нейтральные донорные центры олова $[\text{Sn}]^0$ обнаруживаются в электронных образцах с $x = 0.01$, $y = 0$: изомерный сдвиг спектра соответствует Sn^{2+} и очень слабо зависит от температуры (см. таблицу). С другой стороны, только двукратно ионизованные центры олова $[\text{Sn}]^{2+}$ обнаруживаются в компенсированных дырочных образцах с $x = 0.01$, $y = 0.02$, и изомерный сдвиг спектров слабо зависит от температуры и соответствует Sn^{4+} (см. таблицу).

Для изучения процессов электронного обмена между центрами олова в PbS был синтезирован образец с составом $x = 0.02$, $y = 0.02$ (образец был дырочным, причем $p = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при 80 К и $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 295 К). Как видно из таблицы, в спектре этого образца при 80 и 295 К наблюдались только линии Sn^{2+} и Sn^{4+} , изомерные сдвиги которых практически совпадают с изомерными сдвигами рассмотренных выше центров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ и наблюдается лишь незначительное сближение этих линий. Сближение линий не зависит от концентрации примесных атомов олова (см. таблицу). Иными словами, в PbS процесс электронного обмена между центрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ протекает значительно более медленно, чем в PbSe. Для объяснения этого явления следует иметь в виду, что скорость электронного обмена контролируется состояниями в валентной зоне и, очевидно, в PbSe этот процесс облегчается за счет того, что уровни 5s-электронов олова располагаются в валентной зоне. Наконец, если один из этапов перезарядки центров олова связан с захватом дырки, то наиболее благоприятные условия для обмена реализуются в PbSe, поскольку в этом материале концентрация дырок значительно выше, чем в PbS.

В заключение отметим, что в эмиссионных мессбауэровских спектрах $^{119\text{m}}\text{Sn}$ для образца $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ ($x = 0.02$, $y = 0.02$) наблюдаются те же особенности, что и для аналогичных спектров образца $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$ ($x = 0.017$, $y = 0.02$) (см. таблицу), и их объяснение может быть дано в рамках уже обсужденной модели.

3. Заключение

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{57}Co ($^{57\text{m}}\text{Fe}$) обнаружен процесс быстрого электронного обмена между нейтральными и ионизованными акцепторными центрами железа в частично компенсированном GaP: время жизни центров $[\text{Fe}]^0$ и $[\text{Fe}]^-$ при температуре 295 К не превышает 10^{-9} с и в мессбауэровском спектре

наблюдается усредненное состояние атомов железа. Оценка величины времени жизни центра $[Fe]^0 \tau_n$, проведенная в предположении, что электронный обмен между центрами железа осуществляется дырками через валентную зону, показала удовлетворительное согласие с данными мессбауэровской спектроскопии.

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn продемонстрирован процесс быстрого электронного обмена между нейтральными и ионизованными донорными центрами олова в частично компенсированном $PbSe$, причем частота обмена растет с ростом температуры, не зависит от концентрации центров олова, а сам процесс связан с одновременным переносом двух электронов. Сделан вывод, что двухэлектронный обмен между центрами олова осуществляется путем переноса дырок по валентной зоне, причем предполагается существование энергетического барьера между локализованными состояниями примесных атомов олова и делокализованными состояниями валентной зоны.

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

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **30**, 840 (1996).
- [2] A. Zunger. Sol. St. Phys. **39**, 275 (1986).
- [3] В.Ф. Мастеров, Б.Е. Саморуков, В.К. Соболевский. ФТП, **12**, 2346 (1978).

Редактор Т.А. Полянская

Investigation of one- and two-electron exchange between neutral and ionized impurity centers on semiconductors by the Mössbauer spectroscopy

V.F.Masterov, F.S.Nasredinov, S.A.Nemov, P.P.Seregin

State Technical University, 195251 St.Petersburg, Russia

The fast one-electron exchange between neutral and ionized iron acceptor centers in compensated GaP, as well as the two-electron exchange between neutral and ionized tin donor centers in the compensated $PbSe$, were investigated by the Mössbauer spectroscopy. In both cases the exchange was found to be carried out via valence band states.