

## Двухэлектронные центры олова с отрицательной корреляционной энергией в халькогенидах свинца. Определение энергии Хаббарда

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

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 марта 1996 г. Принята к печати 24 апреля 1996 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  показано, что изовалентная примесь олова в твердых растворах  $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$  является двухэлектронным донором с отрицательной корреляционной энергией. Энергетические уровни, связанные с оловом, находятся в нижней половине запрещенной зоны для  $z < 0.7$  и оказываются на фоне разрешенных состояний валентной зоны для  $z > 0.7$ . Продемонстрирован процесс электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова. Энергия активации  $E_o$  этого процесса монотонно уменьшается с ростом  $z$ , что отражает факт приближения энергетических уровней олова к вершине валентной зоны, и при  $z > 0.7$  величина  $E_o = U/2$  ( $U$  — энергия Хаббарда).

### 1. Введение

Халькогениды свинца и олова образуют твердые растворы замещения ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ) и, согласно данным мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$ , олово в  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  является электрически активной примесью донорного типа [1,2]. Однако попытки объяснения в рамках одноуровневой модели температурных зависимостей электропроводности, термоэдс и коэффициента Холла твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  и  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Tl}$ ) не были успешными [3]. Согласно представлениям, развитым в [3], олово проявляет донорную активность только в области низких температур (например, для случая  $\text{PbSe}$  при  $T < 200\text{K}$ ), тогда как при повышении температуры олово начинает выполнять функции акцептора. Очевидно, это может реализоваться, если в области низких температур нейтральные ( $\text{Sn}^{2+}$ ) и ионизованные ( $\text{Sn}^{4+}$ ) центры олова в решетках  $\text{PbS}(\text{PbSe})$  находятся в разных положениях: например, ион  $\text{Sn}^{4+}$  может сильно деформировать свое ближайшее окружение с образованием ассоциатов с вакансиями или ионизованными акцепторами [3]. При повышении температуры устойчивость такого деформированного локального окружения ионов  $\text{Sn}^{4+}$  понижается и растет тенденция к образованию ионов  $\text{Sn}^{2+}$ . При некоторой критической температуре (согласно [3], для  $\text{PbSe}$  при  $T > 200\text{K}$ ) неэквивалентность положений центров  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  исчезает и это облегчает процесс локализации электронов на центрах  $\text{Sn}^{4+}$  с переходом их в состояние  $\text{Sn}^{2+}$ . Существенным недостатком представлений, развитых в [3], является отсутствие доказательств существования таких ассоциатов не только в мессбауэровских спектрах [4,5], но и в спектрах оптического поглощения твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  и  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$  [6,7].

В настоящей работе предлагается модель, позволяющая описать изовалентную (изоэлектронную) при-

месь олова в халькогенидах свинца  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$  и твердых растворах на их основе  $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$  как двухэлектронный донор с отрицательной корреляционной энергией. Показывается, что анализ данных мессбауэровской спектроскопии в рамках такой модели позволяет экспериментально определить энергию Хаббарда.

Синтез образцов для исследований и методика измерения мессбауэровских спектров  $^{119}\text{Sn}$  описаны в работе [8].

### 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  при 80 К для твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  с различным соотношением концентрации олова  $N_{\text{Sn}}$  и акцепторов  $N_{\text{A}}$ . Для составов с содержанием акцептора  $0 < y < 2x$  спектры представляют собой наложение двух линий, изомерные сдвиги которых отвечают  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ . Доля центров  $\text{Sn}^{4+}$

$$P = N_{\text{Sn}^{4+}} / (N_{\text{Sn}^{2+}} + N_{\text{Sn}^{4+}}),$$

(здесь  $N_{\text{Sn}^{2+}}$  и  $N_{\text{Sn}^{4+}}$  — концентрации центров  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  соответственно) прямо пропорциональна концентрации акцепторов, а коэффициент пропорциональности равен 2 (см. рис. 2). Таким образом, олово в  $\text{PbS}$  является двухэлектронным донором: ионы  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  отвечают нейтральному  $[\text{Sn}]^0$  и двукратно ионизованному  $[\text{Sn}]^{2+}$  центру олова. Уравнение электронейтральности имеет вид

$$2N_{\text{Sn}^{4+}} = N_{\text{A}} - p, \quad (1)$$

причем концентрацией дырок  $p$  можно пренебречь, так как при 80 К для всех исследованных образцов  $N_{\text{Sn}} \gg p$ . Поскольку все образцы с составом  $0 < y < 2x$  были дырочными, а концентрация дырок зависела от температуры ( $p = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при 80 К

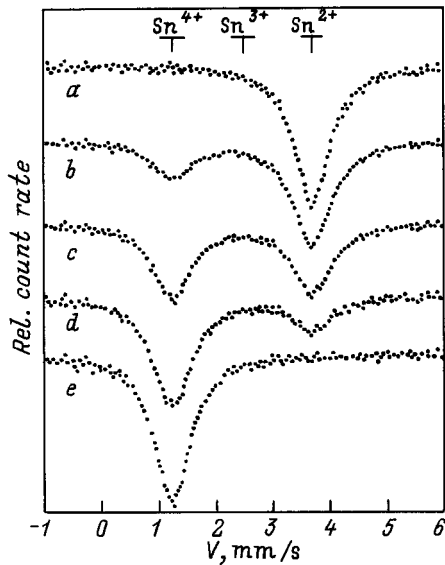


Рис. 1. Мессбауэровские спектры <sup>119</sup>Sn твердых растворов Pb<sub>0.99-y</sub>Sn<sub>0.01</sub>A<sub>y</sub>S при 80 К: *y* = 0 (а), 0.005 (б), 0.01 (с), 0.015 (д), 0.02 (е). Показаны положения линий спектров для центров Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>3+</sup> и Sn<sup>2+</sup>.

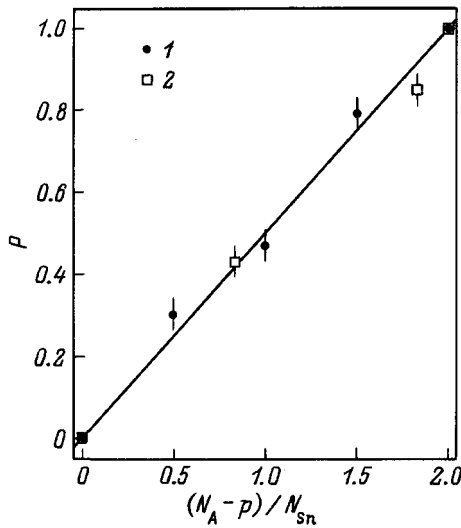


Рис. 2. Зависимость доли *P* центров Sn<sup>4+</sup> при 80 К от концентрации акцепторов для твердых растворов Pb<sub>0.99-y</sub>Sn<sub>0.01</sub>A<sub>y</sub>S (1) и Pb<sub>0.99-y</sub>Sn<sub>0.01</sub>A<sub>y</sub>Se (2). При определении из мессбауэровских спектров концентраций центров Sn<sup>2+</sup> и Sn<sup>4+</sup> отношение коэффициентов Мессбауэра для этих центров принималось равным 0.93(1) [8].

и  $p = 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при 300 К), то, следовательно, уровень Ферми  $F$ , связанный с частично ионизованным донорным уровнем олова, находится в нижней половине запрещенной зоны. Такая картина поведения олова находится в согласии с данными по температурным зависимостям электропроводности, термоэдс и коэффициента Холла для твердых растворов Pb<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>x</sub>A<sub>y</sub>S [9].

Хаббард [10] первым провел теоретический анализ поведения примесных атомов, способных отдавать (принимать) два электрона ("двухэлектронные центры"). В запрещенной зоне полупроводника в этом случае образуются две полосы локализованных состояний, разделенных на величину внутриатомной энергии (энергия Хаббарда, корреляционная энергия) [11]

$$U = E_2 - E_1, \tag{2}$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — 1-я и 2-я энергии ионизации центра.

Распределение плотности состояний в зависимости от степени компенсации для твердого раствора Pb<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>x</sub>A<sub>y</sub>S приведено на рис. 3 и 4 для  $U > 0$  и  $U < 0$  (мы использовали при этом результаты работы [11]). На этих же рисунках приведены ожидаемые формы мессбауэровских спектров <sup>119</sup>Sn. Сравнение экспериментальных (рис. 1) и теоретических (рис. 3, 4) мессбауэровских спектров однозначно свидетельствует в пользу того, что для двухэлектронных центров олова в PbS величина  $U < 0$ .

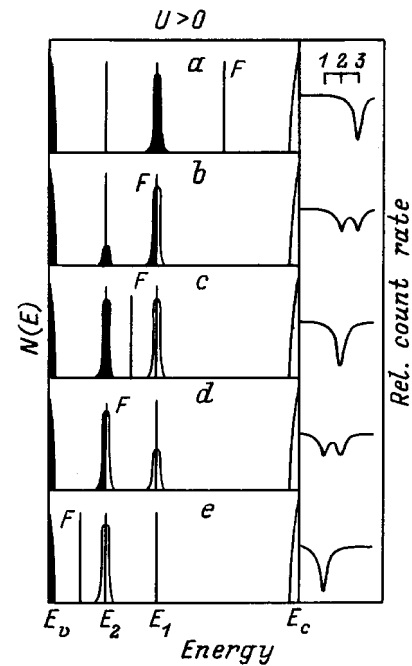


Рис. 3. Плотность состояний для Pb<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>x</sub>A<sub>y</sub>S в случае  $U > 0$ .  $N_A$  равно 0 (а),  $0.5N_{Sn}$  (б),  $N_{Sn}$  (с),  $1.5N_{Sn}$  (д) и  $2N_{Sn}$  (е). Заштрихованные и незаштрихованные области полосы  $E_1$  отвечают, соответственно, нейтральным [Sn]<sup>0</sup>, (т.е. Sn<sup>2+</sup>) и однократно ионизованным [Sn]<sup>+</sup> (т.е. Sn<sup>3+</sup>) центрам олова. Заштрихованные и незаштрихованные области полосы  $E_2$  отвечают, соответственно, однократно ионизованным и двукратно ионизованным [Sn]<sup>2+</sup> (т.е. Sn<sup>4+</sup>) центрам олова. Справа представлены ожидаемые формы мессбауэровских спектров <sup>119</sup>Sn; вверху для них показаны положения линий, отвечающих ионам: 1 — Sn<sup>4+</sup>, 2 — Sn<sup>3+</sup> и 3 — Sn<sup>2+</sup>.

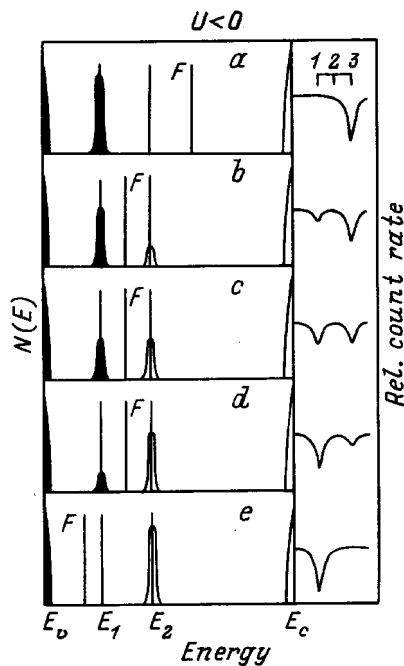


Рис. 4. Плотность состояний для  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$  в случае  $U < 0$ .  $N_A$  равно 0 (a),  $0.5N_{Sn}$  (b),  $N_{Sn}$  (c),  $1.5N_{Sn}$  (d) и  $2N_{Sn}$  (e). Заштрихованная область полосы  $E_1$  отвечает нейтральным  $[Sn]^0$  (т.е.  $Sn^{2+}$ ) центрам олова, а незаштрихованная область полосы  $E_2$  — двукратно ионизованным  $[Sn]^{2+}$  (т.е.  $Sn^{4+}$ ) центрам олова. Справа представлены ожидаемые формы мессбауэровских спектров  $^{119}Sn$ ; вверху для них показаны положения линий, отвечающих ионам: 1 —  $Sn^{4+}$ , 2 —  $Sn^{3+}$  и 3 —  $Sn^{2+}$ .

Ситуация существенным образом не изменяется и для твердых растворов  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$ : для частично компенсированных образцов ( $0 < y < 2x$ ) мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  при 80 К представляют собой наложение линий  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$  (рис. 5), однако доля центров  $Sn^{4+}$  пропорциональна  $N_A - p$  (рис. 2). Это объясняется тем, что в  $PbSe$  уровень Ферми, связанный с частично ионизованным донорным уровнем олова, находится ниже вершины валентной зоны (все образцы с  $0 < y < 2x$  были дырочными и вырожденными с  $p \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при 80 и 295 К) и в уравнении электронейтральности (1) следует учитывать концентрацию дырок, которая сравнима с концентрацией олова.

Таким образом, в  $PbSe$  параметр  $U < 0$  и центры олова являются двухэлектронными. Однако энергетические уровни, связанные с оловом, находятся на фоне разрешенного спектра валентной зоны. Отметим, что этот вывод согласуется с данными по температурным зависимостям электропроводности, термоэдс и коэффициента Холла для твердых растворов  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$  [3,9]. На рис. 6 представлено распределение плотности состояний для частично компенсированного  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$ .

На рис. 7 приведена зависимость  $P$  от  $z$  для твердых растворов  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS_{1-z}Se_z$ , содержащих одинаковые концентрации олова и акцепторной примеси ( $x = y$ ), и видно, что для  $z < 0.7 N_{Sn^{2+}} = N_{Sn^{4+}}$ , тогда как для составов с  $z > 0.7 N_{Sn^{2+}} > N_{Sn^{4+}}$ . Поскольку все образцы были дырочными, следует заключить, что для твердых растворов с  $z > 0.7$  в уравнении электронейтральности (1) следует учитывать концентрацию дырок, поскольку уровень Ферми, связанный с частично ионизованным уровнем олова, оказывается ниже вершины валентной зоны.

Существенным моментом является тот факт, что в образцах  $Pb_{1-x-y}Sn_yA_yS$  и  $Pb_{1-x-y}Sn_yA_ySe$ , содержащих только одно состояние олова ( $Sn^{2+}$  для

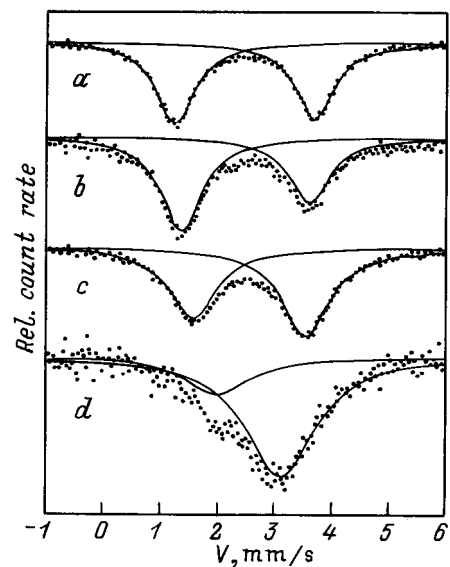


Рис. 5. Мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  для твердых растворов  $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$  (a, b) и  $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$  (c, d) при 80 (a, c) и 295 К (b, d).

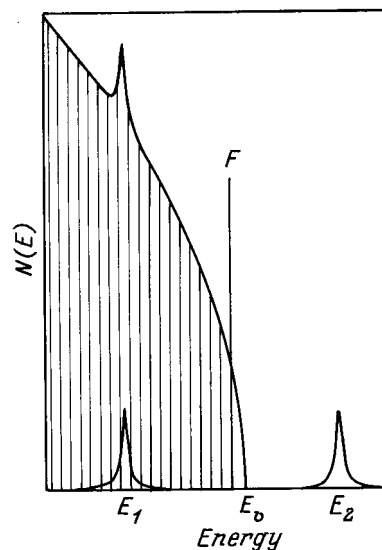


Рис. 6. Плотность состояний для случая  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$  ( $U < 0$ ), когда  $x = y$ . Пояснения даны в подписи к рис. 4.

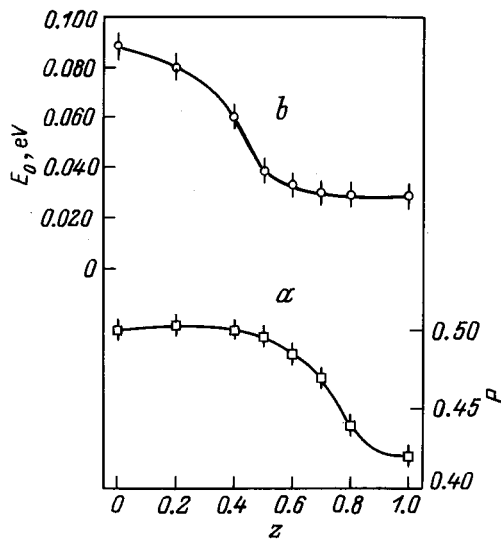


Рис. 7. Зависимость доли  $P$  центров  $\text{Sn}^{4+}$  (а) и энергии активации процесса электронного обмена между центрами олова  $E_o$  (b) от  $z$  для твердых растворов  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_{1-z}\text{Se}_z$ .

$y = 0$  и  $\text{Sn}^{4+}$  для  $y > 2x$  (см. рис. 1)), ширина мессбауэровских спектров близка к аппаратурной ширине (0.77(2) мм/с) и не зависит ни от состава твердого раствора, ни от температуры измерения (80÷295 К). Близость ширины экспериментальных линий в спектрах твердых растворов к аппаратурной ширине исключает возможность разложения спектров на квадрупольные дублеты. Иными словами, специально предпринятые поиски с помощью мессбауэровской спектроскопии отличий в симметрии локального окружения центров  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  приводят к выводу, что локальные окружения центров  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  являются идентичными (олово находится в центре правильного октаэдра из атомов халькогенида) и не зависят ни от состава твердого раствора, ни от температуры. Различного рода ассоциаты центров  $\text{Sn}^{4+}$  с дефектами решетки и ионизованными акцепторами обнаруживаются только для не полностью гомогенизированных материалов, но и в этом случае их доля не превышает 0.1 от общей концентрации олова [12].

Однако для твердых растворов, содержащих одновременно центры  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ , ширины линий спектров, а также изомерные сдвиги линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  зависят от температуры измерения спектров. Такие зависимости были нами изучены для твердых растворов  $\text{Pb}_{1-z}\text{Se}_z$ , содержащих одинаковые концентрации олова и акцептора ( $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_{1-z}\text{Se}_z$ ,  $0 < z < 1$ ). Для всех образцов повышение температуры от 80 до 295 К сопровождалось сближением линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  (рис. 5), причем, как видно из рис. 8, это сближение тем больше, чем больше  $z$ . Одновременно

с этим наблюдается возрастание ширины линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  (рис. 8).

Отметим, что такие температурные зависимости изомерных сдвигов и ширины линий характерны для случая электронного обмена между двумя зарядовыми состояниями мессбауэровского атома, когда время жизни каждого из состояний сравнимо со временем жизни мессбауэровского уровня (для  $^{119}\text{Sn}$  это время порядка 20 нс). В интервале температур 80÷295 К мы провели измерение частоты электронного обмена между состояниями  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в твердых растворах  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_{1-z}\text{Se}_z$ , и на рис. 7 представлена зависимость энергии активации процесса  $E_o$  от  $z$ . Видно, что с ростом содержания селена  $z$  в твердом растворе величина  $E_o$  вначале монотонно уменьшается, достигая при  $z = 0.7$  предельного значения 0.029 эВ, и затем в пределах погрешности измерений остается постоянной. Сопоставление зависимостей  $P(z)$  и  $E_o(z)$  (рис. 7) позволяет сделать вывод, что достижение предельного значения  $E_o$  наблюдается при тех же значениях  $z$ , при которых уровень Ферми входит в валентную зону.

Конечно, является желательным расширение температурного интервала для измерения  $E_o$ . Однако повышение температуры сопровождается для состава  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$  резким возрастанием отношения площадей  $R$  под спектрами  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  ( $R = 1.25(2)$  при 80 К и  $R = 3.61(5)$  при 295 К), что связано с возрастанием глубины залегания в валентной зоне энергетических уровней, связанных с центрами олова. Анализ показывает, что это должно

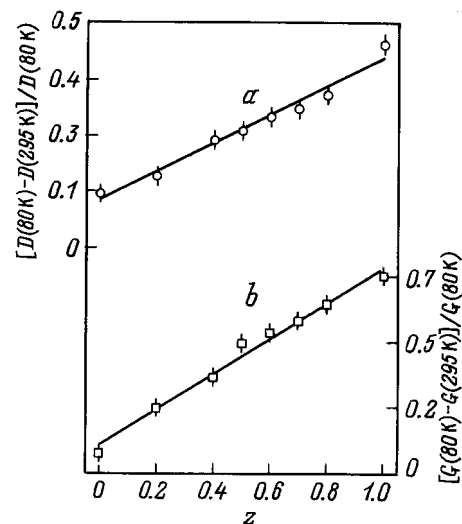


Рис. 8. Зависимости от  $z$  относительного изменения расстояния между линиями  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  (а) и ширины этих линий (b) при повышении температуры от 80 до 295 К для твердых растворов  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_{1-z}\text{Se}_z$ . Здесь  $D(80\text{ К})$ ,  $D(295\text{ К})$  — расстояние (в мм/с) между линиями  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  при 80 и 295 К соответственно;  $G(80\text{ К})$ ,  $G(295\text{ К})$  — ширина (в мм/с) спектра  $\text{Sn}^{2+}$  при 80 и 295 К соответственно.

привести к завышению значения  $E_o$  (см., например, работу [13], где температурный интервал измерений  $E_o$  расширен до 373 К и, как результат, получено завышенное значение  $E_o$ ).

Возможны два механизма электронного обмена между центрами  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ : туннельный перенос электронов непосредственно между ионами олова и перенос электронов с использованием состояний валентной зоны. Частота электронного обмена в рамках первой модели должна зависеть от концентрации примесных атомов олова и не зависеть от температуры. Поскольку не наблюдается зависимости скорости сближения линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в мессбауэровских спектрах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$  от концентрации олова ( $0.01 < x < 0.05$ ) и одновременно скорость сближения зависит от температуры, можно пренебречь обменом непосредственно между центрами олова.

Рассмотрение плотности состояний на рис. 6 и 4 показывает, что для  $z < 0.7$ , когда донорные состояния олова лежат в запрещенной зоне, энергия процесса электронного обмена есть

$$E_o = (F - E_v) + U/2 \quad (3)$$

и уменьшение  $E_o$  с ростом  $z$  в этой области составов свидетельствует об уменьшении зазора между уровнем Ферми и вершиной валентной зоны. Для  $z > 0.7$ , когда донорные состояния олова лежат на фоне валентной зоны, энергия активации есть

$$E_o = U/2 \quad (4)$$

и, следовательно, мы смогли экспериментально определить внутриатомную энергию для центров олова в  $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$  ( $z > 0.7$ ), равную 0.058(5) эВ.

## Заключение

Методом мессбауэровской спектроскопии продемонстрировано, что изовалентная примесь олова в твердых растворах  $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$  образует двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией, причем энергетические уровни, связанные с оловом, находятся в нижней половине запрещенной зоны для  $z < 0.7$  и оказываются на фоне разрешенных состояний валентной зоны для  $z > 0.7$ . Показано, что энергия активации  $E_o$  процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова монотонно уменьшается с ростом  $z$ , что отражает факт приближения энергетических уровней олова к вершине валентной зоны, и при  $z > 0.7$   $E_o = U/2$  ( $U$  — энергия Хаббарда).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 96-02-16957а).

## Список литературы

- [1] Ф.С. Насрединов, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин. ЖЭТФ, **87**, 951 (1984).
- [2] F.S. Nasredinov, L.V. Prokofieva, P.P. Seregin, S.V. Zarubo, A.V. Ermolaev, A.N. Kurmantaev. Phys. St. Sol. (b), **130**, 727 (1985).
- [3] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Н.В. Максимова, Л.В. Прокофьева. ФТП, **29**, 1388 (1995).
- [4] F.S. Nasrdinov, E.Yu. Turaev, P.P. Seregin, H.B. Rakhmatullaev, M.K. Bakhadyrkhanov. Phys. St. Sol. (a), **121**, 571 (1990).
- [5] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **30**, 840 (1996).
- [6] А.Н. Вейс, Л.В. Прокофьева. ФТП, **21**, 743 (1987).
- [7] А.Н. Вейс, Н.А. Суворова. ФТП, **29**, 278 (1995).
- [8] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **30**, 884 (1996).
- [9] Л.В. Прокофьева, С.В. Зарубо, М.Н. Виноградова, Ю.А. Никулин, К.Г. Гарцман. ФТП, **16**, 2136 (1982).
- [10] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc., **A, 276**, 238 (1963).
- [11] D. Adler. E.J. Yoffa. Phys. Rev. Lett., **36**, 1197 (1976).
- [12] Ф.С. Насрединов, Л.В. Прокофьева, А.Н. Курмантаев, П.П. Серегин. ФТТ, **26**, 862 (1984).
- [13] Б.Г. Земсков, В.С. Любимов, А.Н. Мартынюк, А.А. Артемова, Ю.В. Пермьяков, С.П. Ионов. ФТП, **22**, 934 (1988).

Редактор Т.А. Полянская

## Two-electron tin centers having the negative correlation energy in lead chalcogenides. The Hubbard energy

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

State Technical University,  
195251 St.Petersburg, Russia