

Положение примесных атомов сурьмы в решетке PbTe, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии

© В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, Н.Н. Троицкая, С.И. Бондаревский

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

(Получена 12 мая 1997 г. Принята к печати 15 мая 1997 г.)

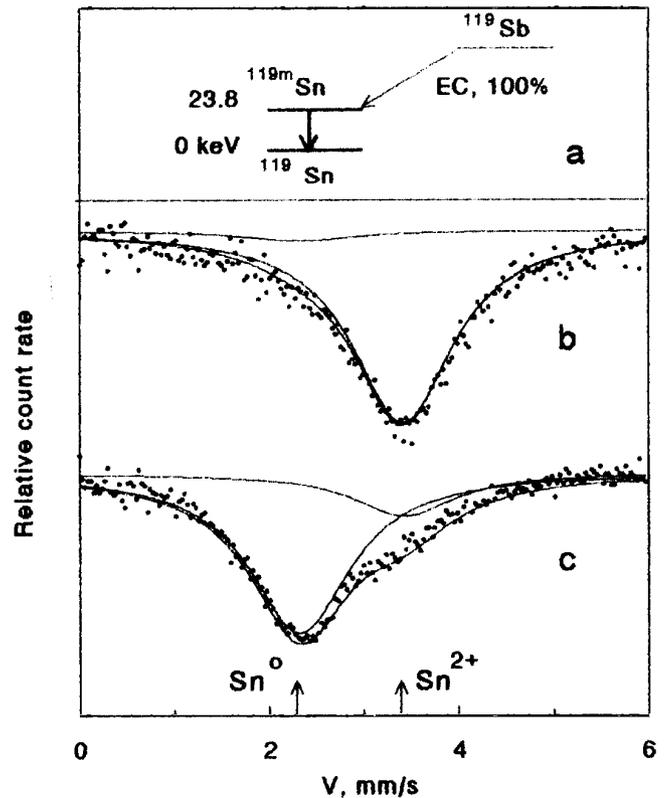
Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sb (^{119m}Sn) показано, что место локализации примесных атомов сурьмы в решетке PbTe зависит от типа проводимости материала: в электронных образцах сурьма локализуется преимущественно в анионной подрешетке, а в дырочных — преимущественно в катионной подрешетке. Отмечается, что зарядовое состояние антиструктурного дефекта ^{119m}Sn , образующегося в анионной подрешетке PbTe после радиоактивного превращения ^{119}Sb не зависит от положения уровня Ферми.

В последние годы заметно возрос интерес к исследованию природы примесных состояний, образуемых в халькогенидах свинца атомами третьей и четвертой групп, что, в первую очередь объясняется обнаруженными в этих системах эффектами резонансного рассеяния носителей тока на примесях [1] и обнаружением в этих материалах двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией [2]. Однако в настоящее время практически отсутствуют работы, посвященные изучению примесей элементов пятой группы в этих соединениях. Известно лишь, что примеси As, Sb и Bi в халькогенидах свинца являются донорами, хотя доля электрически активных атомов существенно меньше единицы [3]. Может быть дано два объяснения последнего факта: либо значительная часть примесных атомов образует в решетке электрически неактивные комплексы (типа Sb_2Te_3), либо примесь распределяется между катионной (где она является донором) и анионной (где она, вероятнее всего, является акцептором) подрешетками. Выбор между альтернативными моделями возможен, если определено положение атомов сурьмы в решетках халькогенидов свинца. В настоящей работе такое определение осуществлено для случая примесных атомов сурьмы в теллуриде свинца PbTe методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sb (^{119m}Sn). На рисунке, а приведена схема образования мессбауэровского уровня ^{119m}Sn при использовании материнского изотопа ^{119}Sb (период полураспада 38 ч). Учитывая, что энергия отдачи дочерних атомов ^{119m}Sn вследствие процесса электронного захвата в ^{119}Sb и испускания нейтрино не превышает 1.4 эВ [4], можно ожидать, что радиоактивное превращение не приводит к смещению атомов олова из нормальных узлов кристаллической решетки. Таким образом, параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{119}Sb (^{119m}Sn) должны отражать валентное (зарядовое) состояние атомов ^{119m}Sn локализованных в узлах, занятых атомами сурьмы.

Радиоактивный изотоп ^{119}Sb получают по реакции $^{120}\text{Sn}(p, 2n)^{119}\text{Sb}$. Для выделения безносительного препарата ^{119}Sb мишень растворяли в концентрированной соляной кислоте, экстрагировали SbCl_3 изопропиленовым спиртом и очищали препарат методом анионного

обмена. Мессбауэровские источники готовили путем сплавления образцов PbTe с безносительным препаратом $^{119}\text{SbCl}_3$, так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы не превышала 10^{17} см^{-3} . Исходные образцы PbTe были электронного (с избытком свинца, $n \sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$) и дырочного (с избытком теллура, $p \sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$) типа.

Мессбауэровские спектры ^{119}Sb (^{119m}Sn) измерялись на промышленном спектрометре CM-2201 при $T = 80\text{ К}$ с поглотителем CaSnO_3 (поверхностная плотность по



а — схема распада ^{119}Sb ; б, в — эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119}Sb (^{119m}Sn) при 80 К образцов p-PbTe (б) и n-PbTe (в). Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие $^{119m}\text{Sn}^0$ и $^{119m}\text{Sn}^{2+}$.

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{119}Sb (^{119m}Sn) в PbTe при 80 К

Тип проводимости	Тип спектра	Центр	$I.S.$, мм/с	Γ , мм/с	S , %
n	I	$^{119m}\text{Sn}^0$	2.31	1.30	0.79
	II	$^{119m}\text{Sn}^{2+}$	3.41	1.32	0.21
p	I	$^{119m}\text{Sn}^0$	2.33	1.32	0.05
	II	$^{119m}\text{Sn}^{2+}$	3.43	1.31	0.95
Погрешности			± 0.01	± 0.02	± 0.02

Примечание. $I.S.$ — изомерный сдвиг относительно CaSnO_3 , Γ — ширина спектра на полувысоте, S — площадь под спектром.

олову 5 мг/см^{-2}). Спектр с таким поглотителем и источником $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ представлял собой одиночную линию с шириной на полувысоте $\Gamma = 0.79 \pm 0.01 \text{ мм/с}$, которая принималась за аппаратную ширину спектральной линии. Типичные спектры образцов $\text{PbTe}:^{119}\text{Sb}$ приведены на рисунке, b, c , а результаты их обработки сведены в таблице.

Спектры образцов n - и p -типа представляют собой наложение двух линий, относительная интенсивность которых зависит от типа проводимости материала. Ширины обеих линий существенно превышают аппаратную ширину, что указывает на искажение кубической симметрии локального окружения дочерних атомов ^{119m}Sn . Причиной этого искажения может быть различие в размерах замещаемых и замещающих атомов.

Одна из этих линий (она преобладает в образцах n -типа и мы обозначим ее как спектр I) имеет изомерный сдвиг, характерный для интерметаллических соединений олова, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^0$ в анионной подрешетке PbTe (в ближайшем окружении этих центров находятся атомы свинца и взаимодействие олова с ними приводит к изомерному сдвигу, типичному для металлических сплавов олова). Очевидно, что атомы $^{119m}\text{Sn}^0$ образуются из атомов ^{119}Sb , находящихся в анионной подрешетке PbTe .

Вторая линия (она преобладает в образцах p -типа и мы обозначим ее как спектр II) имеет изомерный сдвиг, характерный для соединений двухвалентного олова, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ в катионной подрешетке PbTe (в ближайшем окружении этих центров находятся атомы теллура и взаимодействие олова с ними приводит к изомерному сдвигу, близкому к изомерному сдвигу спектра ^{119}Sn соединения SnTe). Очевидно, что атомы $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ образуются из атомов ^{119}Sb , находящихся в катионной подрешетке PbTe .

Таким образом, место локализации примесных атомов сурьмы в решетке PbTe зависит от характера отклонения состава от стехиометрического: в образцах с избытком свинца сурьма локализуется преимущественно в анионной подрешетке, а в образцах с избытком теллура — преимущественно в катионной подрешетке (и играет роль донора). Доля электрически активных атомов сурьмы зависит от распределения сурьмы между подрешетками, но всегда она меньше единицы (это следует из того факта, что даже в дырочных образцах значительная часть атомов сурьмы оказывается в анионной подрешетке).

Следует отметить, что центр ^{119m}Sn в анионной подрешетке PbTe (ему соответствует спектр типа I) представляет собой антиструктурный дефект и, как следует из независимости изомерного сдвига спектра I от типа проводимости материала, зарядовое состояние антиструктурного дефекта не зависит от положения уровня Ферми. Центр ^{119m}Sn в катионной подрешетке PbTe (ему соответствует спектр типа II) представляет собой изовалентную примесь замещения. Согласно авторам [5], такая примесь является электрически неактивной, что подтверждается обнаруженной нами независимостью изомерного сдвига спектра II от типа проводимости материала.

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

Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).
- [2] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **31**, 197 (1997).
- [3] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца (М., Наука, 1968).
- [4] F. Ambe, S. Ambe. J. Chem. Phys., **75**, 2463 (1981).
- [5] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **30**, 840 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Antimony impurity atom state determined for PbTe by emission Mossbauer spectroscopy

V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, S.A. Nемов, P.P. Seregina, N.N. Troitskaya and S.I. Bondarevskii
St.Petersburg State Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia

Abstract The ^{119}Sb (^{119m}Sn) emission Mossbauer spectroscopy has shown that a localization of the antimony impurity atoms in the PbTe lattice is affected by the conductivity type of the host material. The antimony atoms occupied mainly anion and cation sites in n -type and p -type samples, respectively. The ^{119}Sn impurity in the anion sublattice of PbTe formed an decay. Its charge state was shown to be independent of the Fermi level position.