

Положение примесных атомов мышьяка в решетке PbTe

© С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев*, Н.П. Серегин*

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

* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 июля 2002 г. Принята к печати 3 июля 2002 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}As (^{73}Ge) показано, что примесные атомы мышьяка в решетке PbTe локализуются как в анионной, так и в катионной подрешетках, причем в обеих позициях атомы ^{73}Ge , образующиеся после радиоактивного распада атомов ^{73}As , электрически неактивны.

В связи с обнаружением в халькогенидах свинца двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией [1] в последние годы заметно возрос интерес к исследованию природы примесных состояний, образуемых в халькогенидах свинца атомами пятой группы [2]. Согласно данным [3], примеси As, Sb и Bi в халькогенидах свинца являются донорами, и доля электрически активных атомов существенно меньше 1. Может быть дано два объяснения последнему факту: либо значительная часть примесных атомов образует в решетке электрически неактивные комплексы, либо примесь распределяется между катионной (где она является донором) и анионной (где она является акцептором) подрешетками. Выбор между этими моделями возможен, если определено положение примесных атомов в решетках халькогенидов свинца. В настоящей работе такое определение осуществлено для случая примесных атомов мышьяка в теллуриде свинца PbTe методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}As (^{73}Ge).

На рис. 1 приведена схема образования мессбауэровского уровня ^{73}Ge после радиоактивного распада материнского изотопа ^{73}As [4]. Учитывая, что энергия отдачи дочерних атомов ^{73}Ge вследствие процесса электронного захвата в атоме ^{73}As и испускания нейтрино не превышает энергию смещения атомов из нормальных узлов решетки [5], можно ожидать, что радиоактивное превращение не приводит к смещению атомов германия из нормальных узлов кристаллической решетки. Следовательно, параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{73}As (^{73}Ge) должны отражать состояние атомов ^{73}Ge , локализованных в узлах, занятых атомами мышьяка.

Материнский изотоп ^{73}As получали по реакции $^{73}\text{Ge}(p, 2n)^{73}\text{As}$. Для выделения безносительного препарата ^{73}As использовали методику „сухой химии“, основанную на большой разнице в летучести атомов мишени и материнских атомов [6]. С этой целью облученная мишень (монокристаллическая пленка германия, содержащая ~ 98% изотопа ^{74}Ge) после ее выдержки в течение трех месяцев (для уменьшения содержания в ней радиоактивного ^{73}As) помещались в эвакуированную кварцевую ампулу. Конец ампулы, содержащий

мишень, нагревали 5 ч при 900 К в трубчатой печи. После вскрытия ампулы ~ 80% атомов ^{73}As оказывались сорбированными на внутренних стенках кварцевой ампулы и безносительный препарат ^{73}As смывали раствором азотной кислоты. Весовые потери облученного, обогащенного изотопом материала при этой операции оказываются ~ 1–2%, и он может быть повторно использован для приготовления циклотронной мишени.

Мессбауэровские источники готовили путем сплавления образцов PbTe с безносительным препаратом ^{73}As , причем концентрация примесных атомов мышьяка не превышала 10^{17} см^{-3} . Исходные образцы PbTe были электронного типа (с избытком свинца, $n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и дырочного (с избытком теллура, $p \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Мессбауэровские спектры ^{73}As (^{73}Ge) измерялись на промышленном спектрометре СМ-2201 при комнатной температуре с использованием поглотителей либо в виде монокристаллической пленки германия, либо в виде пленки мелкокристаллического GeTe с поверхностной плотностью по изотопу ^{73}Ge 10 мг/см^2 (обогащение по изотопу ^{73}Ge составляло ~ 90%). Использовалась облученная протонами мишень монокристаллического ^{74}Ge после ее выдержки в течение трех месяцев и отжи-

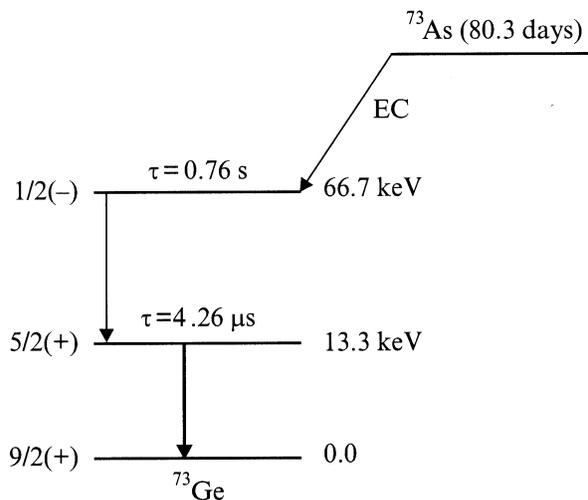


Рис. 1. Схема радиоактивного распада изотопа ^{73}As .

га при 500 К в атмосфере водорода в течение 5 ч. Спектры с такими ипоглотителями и источником ^{73}As приведены на рис. 2 (*a, b*). Спектр с поглотителем ^{73}Ge содержит одиночную линию с шириной на полувысоте 30.8 ± 0.5 мкм/с, что существенно превышает естественную ширину спектральной линии ^{73}Ge (~ 6.98 мкм/с) [7] и объясняется неполным отжигом радиационных дефектов и мишени, использованной в качестве мессбауэровского источника. Для случая поглотителя $^{73}\text{GeTe}$ резонансного поглощения обнаружено не было, что, по-видимому, связано с большой величиной изомерного сдвига мессбауэровского спектра (по крайней мере большего 1100 мкм/с) [8].

Типичные спектры источника $\text{PbTe} : ^{73}\text{As}$ n -типа с указанными поглотителями приведены на рис. 2 (*c, d*), а результаты обработки всех спектров сведены в таблице. Спектры представляют собой одиночные линии, причем ширины спектров существенно превышают естественную ширину спектральной линии ^{73}Ge . По крайней мере в случае поглотителя $^{73}\text{GeTe}$ это уширение связано с искажением кубической симметрии локального окружения атомов германия в решетке GeTe . Отсутствие резонансного поглощения на рис. 2 (*b*) однозначно свидетельствует о том, что спектры на рис. 2 (*c, d*) относятся к двум неэквивалентным состояниям дочерних примесных атомов ^{73}Ge .

Спектр, полученный с поглотителем ^{73}Ge , следует приписать центрам $^{73}\text{Ge}^0$ в анионной подрешетке PbTe (в локальном окружении этих центров находятся атомы свинца), и, очевидно, атомы $^{73}\text{Ge}^0$ образуются из атомов ^{73}As , находящихся в анионной подрешетке PbTe . Спектр, полученный с поглотителем $^{73}\text{GeTe}$, следует приписать центрам $^{73}\text{Ge}^{2+}$ в катионной подрешетке PbTe

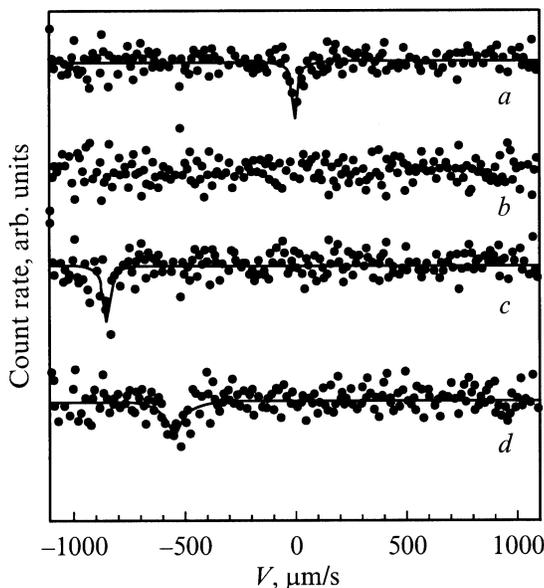


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры источников $\text{Ge} : ^{73}\text{As}$ (*a, b*) и $n\text{-PbTe} : ^{73}\text{As}$ (*c, d*) при 297 К с поглотителями ^{73}Ge (*a, c*) и $^{73}\text{GeTe}$ (*b, d*).

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров $^{73}\text{As}(^{73}\text{Ge})$ в PbTe

Тип проводимости	Поглотитель	Примесный центр	S , мкм/с	G , мкм/с
n	Ge	$^{73}\text{Ge}^0$	-551	82
	GeTe	$^{73}\text{Ge}^{2+}$	-852	41
p	Ge	$^{73}\text{Ge}^0$	-542	78
	GeTe	$^{73}\text{Ge}^{2+}$	-863	45
Погрешности			± 15	± 5

Примечание. S — положение центра тяжести спектра источника относительно спектра поглотителя, G — ширина спектра на полувысоте.

(в ближайшем окружении этих центров находятся атомы теллура), и очевидно, что ионы $^{73}\text{Ge}^{2+}$ образуются из атомов ^{73}As , находящихся в катионной подрешетке PbTe . Таким образом, можно сделать вывод, что примесные атомы мышьяка в решетке PbTe локализируются как в анионной, так и в катионной подрешетке. Доля электрически активных атомов мышьяка зависит от распределения мышьяка между подрешетками, но всегда она меньше 1 (это следует из того факта, что даже в дырочных образцах часть атомов мышьяка оказывается в анионной подрешетке).

Следует отметить, что примесные атомы германия в катионной подрешетке соединений PbS и PbSe являются двухэлектронными донорами с отрицательной корреляционной энергией [9], однако, как следует из независимости положения спектров $^{73}\text{Ge}^{2+}$ от типа проводимости PbTe , примесные атомы германия в решетке PbTe электрически неактивны. Отметим, что аналогичное поведение демонстрируют и примесные атомы Sn: олово в PbS и PbSe образует двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией, тогда как в PbTe олово представляет собой изовалентную примесь замещения [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17306) и Министерства образования Российской Федерации (грант № Е 00-3.4-42).

Список литературы

- [1] Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, В.Ф. Мастеров, П.П. Серегин. ФТГ, **41**, 1987 (1999).
- [2] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, Н.Н. Троицкая, С.И. Бондаревский. ФТП, **31**, 1321 (1997); В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, А.В. Ермолаев, С.И. Бондаревский. ФТП, **33**, 913 (1999).
- [3] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца* (М., Наука, 1968).
- [4] *Схемы распада радионуклеидов. Энергия и интенсивность излучения* (М., Энергоатомиздат, 1987) с. 147.

- [5] L. Pfeiffer, R.S. Raghavan, C.P. Lichtenwalner, A.G. Cullis. Phys. Rev. B, **12**, 4793 (1975); L. Pfeiffer, T. Kovacs, G.K. Celler, J.M. Gibson, M.E. Lines. Phys. Rev. B, **27**, 4018 (1983).
- [6] С.И. Бондаревский, В.В. Еремин, Н.П. Серегин. В кн.: *Фундаментальные исследования в технических университетах. Матер. V Всеросс. конф. по проблемам науки и высшей школы* (СПб., 2001) с. 121.
- [7] L. Pfeiffer. Phys. Rev. Lett., **38**, 862 (1977).
- [8] A. Svane. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **21**, 5369 (1988).
- [9] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, А.В. Ермолаев, С.М. Иркаев. ФТП, **31**, 381 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

Position of the arsenic impurity atoms in a PbTe lattice

S.A. Nemo, P.P. Seregin, S.M. Irkaev, N.P. Seregin**

St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

* Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
198103 St. Petersburg, Russia