

# Статистика электронов в PbS с $U$ -центрами

© С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов\*

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

\* Ташкентский областной государственный педагогический институт,  
702500 Ангрэн, Узбекистан

(Получена 14 мая 2004 г. Принята к печати 24 мая 2004 г.)

С использованием распределения Гиббса получена зависимость концентрации промежуточного зарядового состояния  $\text{Sn}^{3+}$  двухэлектронных центров олова в PbS от корреляционной энергии. Показано, что такое состояние олова не может быть обнаружено с помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  (из-за недостаточной чувствительности), однако оно может проявиться в температурной зависимости концентрации дырок в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}$ .

## 1. Введение

Олово в сульфиде свинца (PbS) является изоэлектронной примесью замещения и, тем не менее, согласно данным по явлениям переноса [1] и данным мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$ , при малых концентрациях действует как донор [2]: для образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$  с электронной проводимостью, содержащих сверхстехиометрический свинец, в мессбауэровских спектрах наблюдалось только двухвалентное олово  $\text{Sn}^{2+}$ , тогда как для образцов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  с дырочной проводимостью (здесь А — одноэлектронный акцептор, например натрий или таллий,  $y \geq 2x$ ) только четырехвалентное олово  $\text{Sn}^{4+}$ . Мессбауэровские спектры были объяснены в предположении, что примесные атомы олова замещают двухвалентный свинец в кубической решетке PbS и образуют в запрещенной зоне донорные состояния: линия двухвалентного олова  $\text{Sn}^{2+}$  отвечает нейтральным относительно катионной подрешетки состояниям ( $[\text{Sn}]^0$ ), а линия четырехвалентного олова  $\text{Sn}^{4+}$  — двукратно ионизованным состояниям ( $[\text{Sn}]^{2+}$ ) донорного центра олова в PbS. Меняя соотношение концентраций олова и акцепторной примеси в PbS, можно получить любое контролируемое соотношение интенсивностей линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  [1]. Отсутствие линии  $\text{Sn}^{3+}$  (однократно ионизованного донорного центра олова) в мессбауэровских спектрах, измеренных при температуре  $T = 80$  К на частично компенсированных образцах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ , указывает на то, что олово образует в PbS двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией, т.е. энергия однократной ионизации этих центров больше, чем половина энергии его двукратной ионизации. Наконец, дырочный характер проводимости и отсутствие вырождения для частично компенсированных образцов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  указывает на то, что химический потенциал находится в нижней половине запрещенной зоны полупроводника (следовательно, донорные уровни олова в сульфиде свинца также размещены в нижней половине запрещенной зоны).

Таким образом, в запрещенной зоне полупроводника образуется две полосы локализованных состояний олова,

разделенных на величину корреляционной энергии

$$U = E_1 - E_2, \quad (1)$$

где  $E_1$  — энергия уровня, на который садится электрон, превращая центр  $\text{Sn}^{3+}$  в центр  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $E_2$  — энергия уровня, на который садится электрон, превращая центр  $\text{Sn}^{4+}$  в центр  $\text{Sn}^{3+}$ . Плотность состояний как функция энергии в запрещенной зоне  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  была предложена авторами [2]. Цель настоящей работы состояла в установлении температурных зависимостей химического потенциала и концентрации носителей тока.

## 2. Температурные зависимости химического потенциала и концентрации носителей тока

Согласно распределению Гиббса, концентрация примесных центров с разным числом электронов определяется соотношением

$$\frac{N_s}{N_{s-1}} = \frac{g_s}{g_{s-1}} \exp \frac{F - E_s}{kT}. \quad (2)$$

Здесь  $N_s$  и  $N_{s-1}$  — концентрации центров с  $s$  и  $(s-1)$  электронами,  $g_s$  и  $g_{s-1}$  — факторы спинового вырождения для соответствующих уровней,  $F$  — уровень химического потенциала,  $E_s$  — энергия уровня, на который садится  $s$ -й электрон,  $k$  — постоянная Больцмана.

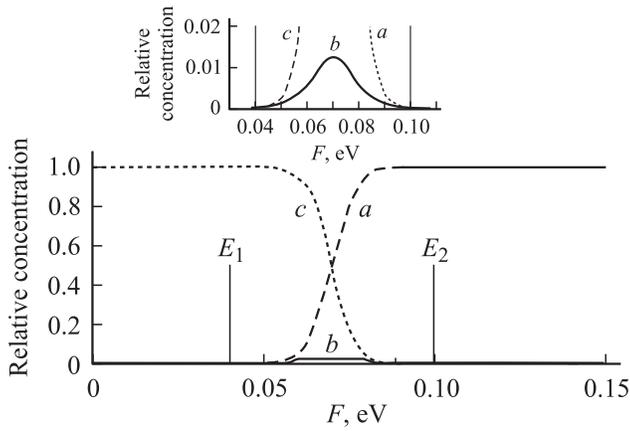
Таким образом, для твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  имеем

$$\frac{N_{\text{Sn}^{2+}}}{N_{\text{Sn}^{3+}}} = \frac{g_{\text{Sn}^{2+}}}{g_{\text{Sn}^{3+}}} \exp \frac{F - E_1}{kT} \quad (3)$$

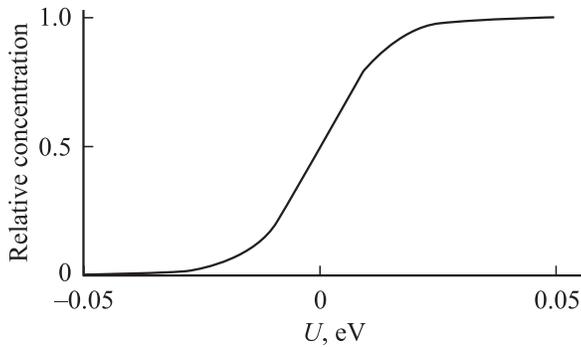
и

$$\frac{N_{\text{Sn}^{3+}}}{N_{\text{Sn}^{4+}}} = \frac{g_{\text{Sn}^{3+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} \exp \frac{F - E_2}{kT}, \quad (4)$$

где  $N_{\text{Sn}^{2+}}$ ,  $N_{\text{Sn}^{3+}}$  и  $N_{\text{Sn}^{4+}}$  — концентрации центров  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  соответственно,  $g_{\text{Sn}^{2+}}$ ,  $g_{\text{Sn}^{3+}}$  и  $g_{\text{Sn}^{4+}}$  — факторы вырождения для центров  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  соответственно (считая, что за донорные свойства олова ответственны  $5s$ -электроны, получим:  $g_{\text{Sn}^{2+}} = 1$ ,  $g_{\text{Sn}^{3+}} = 2$  и  $g_{\text{Sn}^{4+}} = 1$ ).



**Рис. 1.** Зависимости относительных концентраций  $\text{Sn}^{2+}$  (a),  $\text{Sn}^{3+}$  (b) и  $\text{Sn}^{4+}$  (c) от положения химического потенциала в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  для случая  $U < 0$ . На вставке — область малых концентраций  $\text{Sn}^{3+}$ .



**Рис. 2.** Зависимость максимальной относительной концентрации  $\text{Sn}^{3+}$  в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  при 80 К от корреляционной энергии.

Поскольку

$$N_{\text{Sn}^{2+}} + N_{\text{Sn}^{3+}} + N_{\text{Sn}^{4+}} = N_{\text{Sn}}, \quad (5)$$

где  $N_{\text{Sn}}$  — общая концентрация олова, то

$$N_{\text{Sn}^{2+}} = N_{\text{Sn}} \left[ 1 + \frac{g_{\text{Sn}^{3+}}}{g_{\text{Sn}^{2+}}} \exp \frac{E_1 - F}{kT} + \frac{g_{\text{Sn}^{4+}}}{g_{\text{Sn}^{2+}}} \exp \frac{E_1 + E_2 - 2F}{kT} \right]^{-1},$$

$$N_{\text{Sn}^{3+}} = N_{\text{Sn}} \left[ 1 + \frac{g_{\text{Sn}^{2+}}}{g_{\text{Sn}^{3+}}} \exp \frac{F - E_1}{kT} + \frac{g_{\text{Sn}^{4+}}}{g_{\text{Sn}^{3+}}} \exp \frac{E_2 - F}{kT} \right]^{-1},$$

$$N_{\text{Sn}^{4+}} = N_{\text{Sn}} \left[ 1 + \frac{g_{\text{Sn}^{3+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} \exp \frac{F - E_1}{kT} + \frac{g_{\text{Sn}^{2+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} \exp \frac{2F - E_1 - E_2}{kT} \right]^{-1}. \quad (6)$$

Зависимости  $N_{\text{Sn}^{2+}}$ ,  $N_{\text{Sn}^{3+}}$  и  $N_{\text{Sn}^{4+}}$  от  $F$  для  $U < 0$  представлены на рис. 1 (в согласии с данными

авторов [3] использованы величины:  $|U| = 0.06$  эВ,  $E_1 = 0.04$  эВ,  $E_2 = 0.10$  эВ, энергия отсчитывается от вершины валентной зоны). Максимальная концентрация  $\text{Sn}^{3+}$  (с точностью до  $kT \ln(g_{\text{Sn}^{3+}}/g_{\text{Sn}^{4+}})$ ) достигается при  $F = (E_1 + E_2)/2$ , и она определяется как

$$[N_{\text{Sn}^{3+}}]_{\text{max}} = N_{\text{Sn}} \left[ 1 + 2 \frac{\sqrt{g_{\text{Sn}^{2+}} g_{\text{Sn}^{4+}}}}{g_{\text{Sn}^{3+}}} \exp \left( -\frac{U}{kT} \right) \right]^{-1}. \quad (7)$$

Зависимость  $[N_{\text{Sn}^{3+}}]_{\text{max}}$  от корреляционной энергии для температуры 80 К приведена на рис. 2. Видно, что при выполнении условия  $|U| > 0.06$  эВ (экспериментальные данные авторов [3]) для случая отрицательной корреляционной энергии  $[N_{\text{Sn}^{3+}}]_{\text{max}} \ll N_{\text{Sn}}$ , и этим объясняются трудности наблюдения центров  $\text{Sn}^{3+}$  в мессбауэровских спектрах  $^{119}\text{Sn}$ .

Плотность положительного заряда на центрах олова (в единицах заряда электрона) есть

$$\rho = 2N_{\text{Sn}^{4+}} + N_{\text{Sn}^{3+}} = N_{\text{Sn}} \frac{2 + (g_{\text{Sn}^{3+}}/g_{\text{Sn}^{4+}}) \exp[(F - E_2)/kT]}{1 + \frac{g_{\text{Sn}^{3+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} \exp \frac{F - E_2}{kT} + \frac{g_{\text{Sn}^{2+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} \exp \frac{2F - E_1 - E_2}{kT}}, \quad (8)$$

и отсюда следует, что для случая  $U < 0$  заряд на центрах  $\text{Sn}^{3+}$  необходимо учитывать только при  $F \geq E_2$ . При  $F = E_2$

$$\rho = N_{\text{Sn}} \frac{4}{3 + \exp(-U/kT)},$$

и при  $F = (E_1 + E_2)/2$  имеем  $\rho = N_{\text{Sn}}$ .

Уравнение электронейтральности для твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  в общем случае имеет вид

$$2N_{\text{Sn}^{4+}} + N_{\text{Sn}^{3+}} + p = N_{\text{A}}, \quad (9)$$

где  $p$  — концентрация дырок, а  $N_{\text{A}}$  — концентрация одноэлектронных акцепторов. Для области примесной проводимости  $p \ll N_{\text{Sn}}$ ,  $N_{\text{A}}$  и уравнение электронейтральности в развернутом виде может быть записано как

$$N_{\text{Sn}} \frac{2 + (g_{\text{Sn}^{3+}}/g_{\text{Sn}^{4+}}) \exp[(F - E_2)/kT]}{1 + \frac{g_{\text{Sn}^{3+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} \exp \frac{F - E_2}{kT} + \frac{g_{\text{Sn}^{2+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} \exp \frac{2F - E_1 - E_2}{kT}} = N_{\text{A}}. \quad (10)$$

Если ввести обозначения

$$x = F - \frac{E_1 + E_2}{2} \quad \text{и} \quad z^2 = \exp \frac{2F - E_1 - E_2}{kT} = \exp \frac{2x}{kT},$$

уравнение (10) сводится к квадратному уравнению относительно  $z$ :

$$\frac{g_{\text{Sn}^{2+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} z^2 + \frac{g_{\text{Sn}^{3+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} \exp \frac{U}{kT} \cdot \left( 1 - \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{A}}} \right) z + \left( 1 - \frac{2N_{\text{Sn}}}{N_{\text{A}}} \right) = 0. \quad (11)$$

Решив это уравнение, можно определить температурную зависимость химического потенциала  $F$ . Мы ограничимся рассмотрением случая  $U < 0$  для двух областей в зависимости  $F(T)$ , принципиально различающихся соотношением между  $N_{\text{Sn}^{3+}}$  и  $N_{\text{Sn}^{4+}}$ .

Область I:  $N_{\text{Sn}^{3+}} \gg N_{\text{Sn}^{4+}}$ , или  $p \approx N_{\text{Sn}^{3+}} = N_A$ .

Этот случай реализуется при  $F - E_2 \gg kT$  (т.е.  $\exp(F - E_2)/kT \gg 1$ ), когда имеет место малая степень компенсации олова акцепторной примесью (т.е.  $N_{\text{Sn}} \gg N_A$ ), так что тем более выполняется условие  $F - (E_1 + E_2)/2 \gg kT$  (т.е.  $\exp[(2F - E_1 - E_2)/kT] \gg \exp[(F - E_2)/kT] \gg 1$ ).

Тогда уравнение (11) сводится к уравнению

$$z = \frac{N_{\text{Sn}} g_{\text{Sn}^{3+}}}{N_A g_{\text{Sn}^{2+}}} \exp \frac{U}{kT} \quad (12)$$

и температурная зависимость химического потенциала имеет вид

$$F = E_1 + kT \ln \left[ \frac{N_{\text{Sn}}}{N_A} \frac{g_{\text{Sn}^{3+}}}{g_{\text{Sn}^{2+}}} \right]. \quad (13)$$

При  $\rho \ll N_{\text{Sn}}$  и  $F > (E_1 + E_2)/2$  имеем  $[dF/dT]_{\rho=\text{const}} > 0$ . Таким образом, если  $F > E_2$ , то уровень химического потенциала поднимается с ростом температуры при  $\rho = \text{const}$ .

При выполнении условия (13) температурная зависимость концентрации дырок имеет вид

$$p = N_V \exp \left[ \frac{E_V - F}{kT} \right] = N_V \frac{N_A}{N_{\text{Sn}}} \frac{g_{\text{Sn}^{2+}}}{g_{\text{Sn}^{3+}}} \exp \left[ \frac{E_V - E_1}{kT} \right], \quad (14)$$

где  $N_V$  — эффективная плотность состояний вблизи вершины валентной зоны, при вычислении которой следует учитывать поправку Кейна на непараболичность валентной зоны PbS;  $E_V$  — энергия вершины валентной зоны.

Область II:  $N_{\text{Sn}^{3+}} \ll N_{\text{Sn}^{4+}}$ , или  $p = 2N_{\text{Sn}^{4+}} = N_A$ .

Этот случай реализуется при  $F < E_2$ , когда имеет место большая степень компенсации олова акцепторной примесью, причем выполняется либо условие  $2N_{\text{Sn}} - N_A \ll N_A$ , но при этом  $2N_{\text{Sn}} - N_A > 0$  (т.е.  $0 < 2N_{\text{Sn}} - N_A \ll N_A$ ), либо условие  $\exp(U/kT) \ll 1$  (т.е.  $|U| \gg kT$ ) — иными словами, в области низких температур.

Тогда уравнение (11) сводится к уравнению

$$N_{\text{Sn}} \frac{2}{(g_{\text{Sn}^{2+}}/g_{\text{Sn}^{4+}}) \exp[(2F - E_1 - E_2)/kT] + 1} = N_A, \quad (15)$$

так что температурная зависимость химического потенциала имеет вид

$$F = \frac{E_1 + E_2}{2} + kT \ln \left( \frac{g_{\text{Sn}^{4+}}}{g_{\text{Sn}^{2+}}} \frac{2N_{\text{Sn}} - N_A}{N_A} \right), \quad (16)$$

и поскольку  $2N_{\text{Sn}} - N_A \ll N_A$ , то

$$\ln \left( \frac{g_{\text{Sn}^{4+}}}{g_{\text{Sn}^{2+}}} \frac{2N_{\text{Sn}} - N_A}{N_A} \right) < 0,$$

что соответствует  $[dF/dT]_{\rho=\text{const}} < 0$ , когда  $F < (E_1 + E_2)/2$ .

При выполнении условия (16) температурная зависимость концентрации дырок имеет вид

$$p = N_V \exp \frac{E_V - F}{kT} = N_V \sqrt{\frac{g_{\text{Sn}^{4+}}}{g_{\text{Sn}^{2+}}} \frac{2N_{\text{Sn}} - N_A}{N_A}} \exp \frac{E_V - (E_1 + E_2)/2}{kT}. \quad (17)$$

### 3. Экспериментальные результаты

Сравнивая уравнения (14) и (17), можно сделать вывод, что энергия активации, определяемая из температурной зависимости концентрации дырок, в образцах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  должна зависеть от соотношения концентраций олова и акцепторной примеси. В качестве примера на рис. 3 приведены температурные зависимости концентрации дырок для твердых растворов  $\text{Pb}_{0.94}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.01}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{0.985}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{S}$ . Для  $\text{Pb}_{0.94}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.01}\text{S}$  получены значения энергии активации для примесной проводимости ( $T < 450$  К)  $E_{01} = (0.080 \pm 0.002)$  эВ и для собственной проводимости ( $T > 450$  К)  $E_{02} = (0.217 \pm 0.002)$  эВ. Для  $\text{Pb}_{0.985}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{S}$  получены значения энергии активации для примесной проводимости ( $T < 500$  К)  $E_{01} = (0.099 \pm 0.002)$  эВ и для собственной проводимости ( $T > 500$  К)  $E_{02} = (0.211 \pm 0.002)$  эВ.

Таким образом, для образцов  $\text{Pb}_{0.94}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.01}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{0.985}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{S}$  энергии активации в области примесной проводимости различаются на величину  $\sim 0.02$  эВ, что соответствует  $U = 0.04$  эВ и согласуется с данными по определению величины  $U$  из измерений методом мессбауэровской спектроскопии частоты электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  [3].

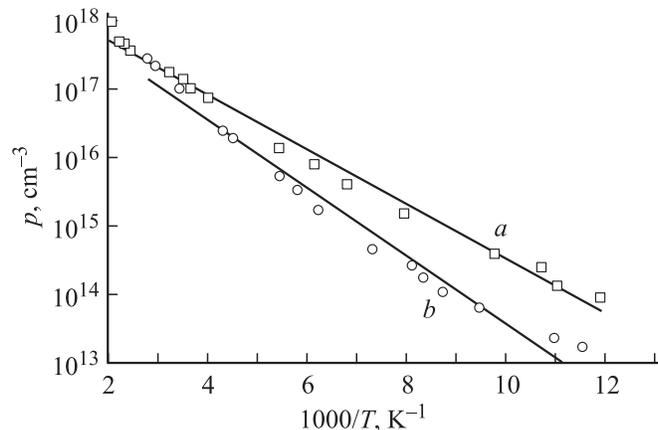


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации дырок для образцов  $\text{Pb}_{0.94}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.01}\text{S}$  (a) и  $\text{Pb}_{0.985}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{S}$  (b).

## 4. Заключение

Получена зависимость концентрации промежуточного зарядового состояния  $\text{Sn}^{3+}$  двухэлектронных центров олова в PbS от корреляционной энергии и показано, что это состояние олова не может быть обнаружено с помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  из-за недостаточной чувствительности. Однако состояние  $\text{Sn}^{3+}$ , по-видимому, проявляется в температурной зависимости концентрации дырок в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17306).

## Список литературы

- [1] Л.В. Прокофьева, М.Н. Виноградова, С.В. Зарубо. ФТП, **14**, 2201 (1980).
- [2] Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, В.Ф. Мастеров, П.П. Серегин. ФГТ, **41**, 1897 (1999).
- [3] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **31**, 291 (1997).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## Statistics of electrons in PbS with U-centres

*S.A. Nemov, F.S. Nasredinov, P.P. Seregin,  
N.P. Seregin, E.S. Khuzhakulov\**

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

\* Tashkent Regional State Pedagogical Institute,  
702500 Angren, Uzbekistan