

Мёссбауэровское исследование двухэлектронных донорных центров германия в PbSe

© Е.И. Теруков[¶], Э.С. Хужакулов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Ташкентский областной государственный педагогический институт,
702500 Ангрен, Узбекистан

(Получена 30 марта 2005 г. Принята к печати 15 апреля 2005 г.)

Методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}As (^{73}Ge) показано, что зарядовое состояние антиструктурного дефекта ^{73}Ge , образующегося в анионной подрешетке после радиоактивного превращения ^{73}As , не зависит от положения уровня Ферми. В противоположность этому, центр ^{73}Ge в катионной подрешетке PbSe представляет собой электрически активную примесь замещения: в электронных образцах спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра ($^{73}\text{Ge}^{2+}$), а в дырочных — двукратно ионизованному состоянию ($^{73}\text{Ge}^{4+}$) этого центра.

Интерес к проблеме поведения двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией в полупроводниках связан с принципиальной возможностью объяснения аномально высоких температур перехода полупроводников, содержащих такие центры, в сверхпроводящее состояние с помощью модели биелектронов, находящихся в бозе-конденсате на нижнем энергетическом уровне примесных центров [1]. Однако, несмотря на успешное использование указанных представлений, двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией не наблюдались в полупроводниках прямыми экспериментальными методами и их введение в теоретические модели вводится путем априорных предположений. Исключение составляют лишь примесные атомы олова в халькогенидах свинца, для которых методом абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn такие центры были идентифицированы [2].

Другим очевидным кандидатом на идентификацию двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией методом мёссбауэровской спектроскопии является примесь германия в халькогенидах свинца: германий по своим физико-химическим свойствам весьма похож на олово, а спектральные характеристики изотопа ^{73}Ge являются одними из лучших из всех мёссбауэровских изотопов. Однако использование абсорбционного варианта мёссбауэровской спектроскопии для идентификации зарядового состояния примесных атомов германия в халькогенидах свинца едва ли возможно из-за малой энергии изомерного перехода в ^{73}Ge (~ 13 кэВ) и высокого значения коэффициента поглощения таких квантов свинцом. Более перспективным в этом случае является использование эмиссионного варианта мёссбауэровской спектроскопии, причем, как это продемонстрировали авторы [3] на примере примесных атомов ^{119}Sn , эмиссионный вариант спектроскопии позволяет стабилизировать примесные атомы в необычных положениях решетки (например, металлическая примесь олова может быть локализована в анионной подрешетке халькогенидов свинца [4]).

В настоящей работе эмиссионный вариант мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}As (^{73}Ge) используется для идентификации нейтральных и ионизованных двухэлектронных центров германия в PbSe. Учитывая, что энергия отдачи дочерних атомов ^{73}Ge после радиоактивного распада материнских атомов ^{73}As не превышает энергию смещения атомов из узлов решетки, можно было ожидать, что параметры эмиссионных мёссбауэровских спектров ^{73}As (^{73}Ge) будут относиться к атомам ^{73}Ge , локализованным в узлах, занятых атомами мышьяка.

Радиоактивный изотоп ^{73}As получали путем облучения монокристаллической мишени из обогащенного до 98% изотопа ^{74}Ge потоком протонов по реакции $^{74}\text{Ge}(p,2n)^{73}\text{As}$ с последующим выделением безносительного препарата ^{73}As методом „сухой химии“ [5].

Мёссбауэровские источники PbSe: ^{73}As готовили путем сплавления образцов PbSe с безносительным препаратом ^{73}As , так что концентрация атомов мышьяка была $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$. Исходные образцы селенида свинца были вырожденными либо электронного (что достигалось избытком свинца, $n \approx 10^{18}$ см $^{-3}$), либо дырочного (что достигалось избытком селена, $p \approx 10^{18}$ см $^{-3}$) типа. Мёссбауэровские спектры ^{73}Ge измерялись на промышленном спектрометре СМ-2201 при комнатной температуре. Особенностью мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}Ge является необычайно большие величины изомерных сдвигов, так что практически невозможно на одном экспериментальном спектре зарегистрировать зарядовые состояния Ge^0 , Ge^{2+} и Ge^{4+} . Поэтому при измерении экспериментальных спектров PbSe: ^{73}As была использована методика, предложенная и реализованная авторами [6]: спектры снимались с использованием поглотителей либо в виде монокристаллической пленки германия (для регистрации спектральных линий, отвечающих центрам Ge^0), либо в виде пленки мелкокристаллического GeSe (для регистрации спектральных линий, отвечающих центрам Ge^{2+}), либо в виде пленки мелкокристаллического GeSe $_2$ (для регистрации спектральных линий, отвечающих центрам Ge^{4+}). Поверх-

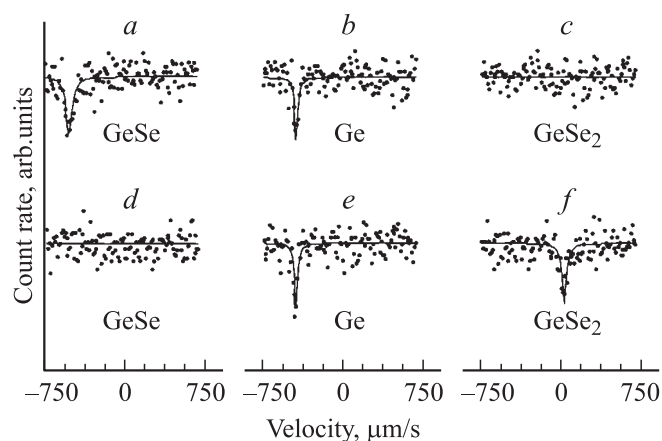
[¶] E-mail: Eug.Terukov@mail.ioffe.ru

ностная плотность по изотопу ^{73}Ge всех поглотителей была 10 мг/см^2 (обогащение по изотопу ^{73}Ge было 90%). Типичные спектры источников $\text{PbSe} : ^{73}\text{As}$ n - и p -типа с указанными поглотителями приведены на рисунке, а результаты обработки экспериментальных спектров приведены в таблице.

Спектры образца n -типа с поглотителями GeSe и Ge представляют собой одиночные линии (рисунок, a, b). Спектр с поглотителем Ge (спектр типа I) имеет изомерный сдвиг, ожидаемый для интерметаллических соединений германия, и его следует приписать центрам $^{73}\text{Ge}^0$ в анионной подрешетке PbSe (в ближайшем окружении этих центров находятся атомы свинца). Очевидно, что атомы $^{73}\text{Ge}^0$ образуются из материнских атомов ^{73}As , находящихся в анионной подрешетке PbSe . Спектр с поглотителем GeSe (спектр типа II) имеет изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений двухвалентного германия, и его следует приписать центрам $^{73}\text{Ge}^{2+}$ в катионной подрешетке PbSe (в ближайшем окружении этих центров находятся атомы селена). Очевидно, что атомы $^{73}\text{Ge}^{2+}$ образуются из атомов ^{73}As , находящихся в катионной подрешетке PbSe .

Спектры образца p -типа с поглотителями Ge и GeSe_2 также представляют собой одиночные линии (рисунок, e, f). Спектр с поглотителем Ge имеет параметры, близкие к параметрам спектра типа I, и этот спектр следует приписать центрам $^{73}\text{Ge}^0$, которые образовались из атомов ^{73}As , находящихся в анионной подрешетке PbSe . Спектр с поглотителем GeSe_2 (спектр типа III) имеет изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений четырехвалентного германия, и его следует приписать центрам $^{73}\text{Ge}^{4+}$, которые образовались из атомов ^{73}As , находящихся в катионной подрешетке PbSe .

Центр ^{73}Ge в катионной подрешетке PbSe (ему соответствуют спектры типа II и III) представляет собой изоэлектронную примесь замещения. Тот факт, что зарядовое состояние этого центра зависит от типа проводимости материала (в электронном материале



Эмиссионные мёссбауэровские спектры источников n - $\text{PbSe} : ^{73}\text{As}$ (a, b, c) и p - $\text{PbSe} : ^{73}\text{As}$ (d, e, f) при 295 К с поглотителями $^{73}\text{GeSe}$ (a, d), ^{73}Ge (b, e) и $^{73}\text{GeSe}_2$ (c, f).

Параметры эмиссионных мёссбауэровских спектров $^{73}\text{As} (^{73}\text{Ge})$ в PbSe

Тип проводимости	Поглотитель	Примесный центр	S , мкм/с	G , мкм/с
n	Ge	$^{73}\text{Ge}^0$	-590	52
	GeSe	$^{73}\text{Ge}^{2+}$	-700	93
	GeSe_2	$^{73}\text{Ge}^{4+}$		
p	Ge	$^{73}\text{Ge}^0$	-602	49
	GeSe	$^{73}\text{Ge}^{2+}$		
	GeSe_2	$^{73}\text{Ge}^{4+}$	23	73
Погрешности			± 12	± 5

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

атомы германия стабилизируются в состоянии Ge^{2+} , а в дырочном — в состоянии Ge^{4+}), свидетельствует о том, что изоэлектронная примесь германия в PbSe является электрически активной и играет роль двухэлектронного донора: в электронных образцах спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра, а в дырочных — двукратно ионизованному состоянию. Отсутствие резонансного поглощения на рисунке, c, d также свидетельствует об электрической активности атомов германия в катионной подрешетке PbSe .

Центр $^{73}\text{Ge}^0$ в анионной подрешетке PbSe (ему соответствует спектр типа I) представляет собой антиструктурный дефект, и, как следует из независимости изомерного сдвига спектра типа I от типа проводимости материала, зарядовое состояние антиструктурного дефекта не зависит от положения уровня Ферми.

Следует подчеркнуть, что ширины всех трех спектров существенно превышают удвоенную естественную ширину спектральной линии ^{73}Ge — аппаратную ширину ($\sim 14 \text{ мкм/с}$), что указывает на искажение кубической симметрии локального окружения дочерних атомов ^{73}Ge . Причиной этого искажения может быть нецентральное положение примесного атома, вызванное различием в размерах замещаемых (Pb^{2+} , Se^{2-}) и замещающих (германий) ионов.

Список литературы

- [1] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **168**, 817 (1998).
- [2] Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, В.Ф. Мастеров, П.П. Серегин. ФТП, **41** (11), 1897 (1999).
- [3] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.П. Серегин. ФТП, **37** (12), 1414 (2003).
- [4] N.P. Seregin, P.P. Seregin, S.A. Nemo, A.Yu. Yanvareva. J. Phys.: Condens. Matter, **15**, 7591 (2003).
- [5] 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.
- [6] С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин. ФТП, **37** (3), 279 (2003).

Редактор Л.В. Беляков

A Mössbauer study of the germanium two-electron donor centers in PbSe

*E.I. Terukov, E.S. Khuzhakulov**

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Tashkent Regional State Pedagogical Institute,
702500 Angren, Uzbekistan