

Электронный обмен между нейтральными и ионизованными центрами германия в PbSe

© И.Е. Тербуков, 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 12 апреля 2005 г. Принята к печати 25 апреля 2005 г.)

Показано, что зарядовое состояние антиструктурного дефекта ^{73}Ge , образующегося в анионной подрешетке PbSe 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 (Ge^{2+}), а в дырочных — двукратно ионизованному состоянию (Ge^{4+}) этого центра. Для частично компенсированных образцов обнаружен быстрый электронный обмен между нейтральными и ионизованными донорными центрами.

В связи с открытием явления сверхпроводимости в твердых растворах на основе халькогенидов свинца с необычайно высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c [1] возник интерес к проблеме поведения в таких материалах двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией, поскольку не исключается принципиальная возможность объяснения аномально высоких значений T_c в рамках модели биэлектронов [2]. Однако двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией не были идентифицированы в халькогенидах свинца прямыми экспериментальными методами и исключение составляют лишь примесные атомы олова, для которых методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn такие центры в PbS и PbSe были идентифицированы [3].

В данной работе эмиссионный вариант мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}As (^{73}Ge) используется для наблюдения электрической активности примеси замещения германия в PbSe и для наблюдения процесса электронного обмена между нейтральными ионизованными состояниями донорного центра германия.

Радиоактивный изотоп ^{73}As получали по реакции $^{74}\text{Ge}(p,2n)^{73}\text{As}$, а для выделения безносительного препарата ^{73}As облученную протонами пленку германия, содержащую $\sim 98\%$ изотопа ^{74}Ge , после ее выдержки в течение трех месяцев, помещали в эвакуированную кварцевую ампулу и ее конец, содержащий мишень, нагревали 5 ч при 900 К в трубчатой печи. После вскрытия ампулы $\sim 80\%$ атомов ^{73}As оказывались сорбированными на внутренних стенках кварцевой ампулы и безносительный препарат ^{73}As смывали раствором азотной кислоты [4].

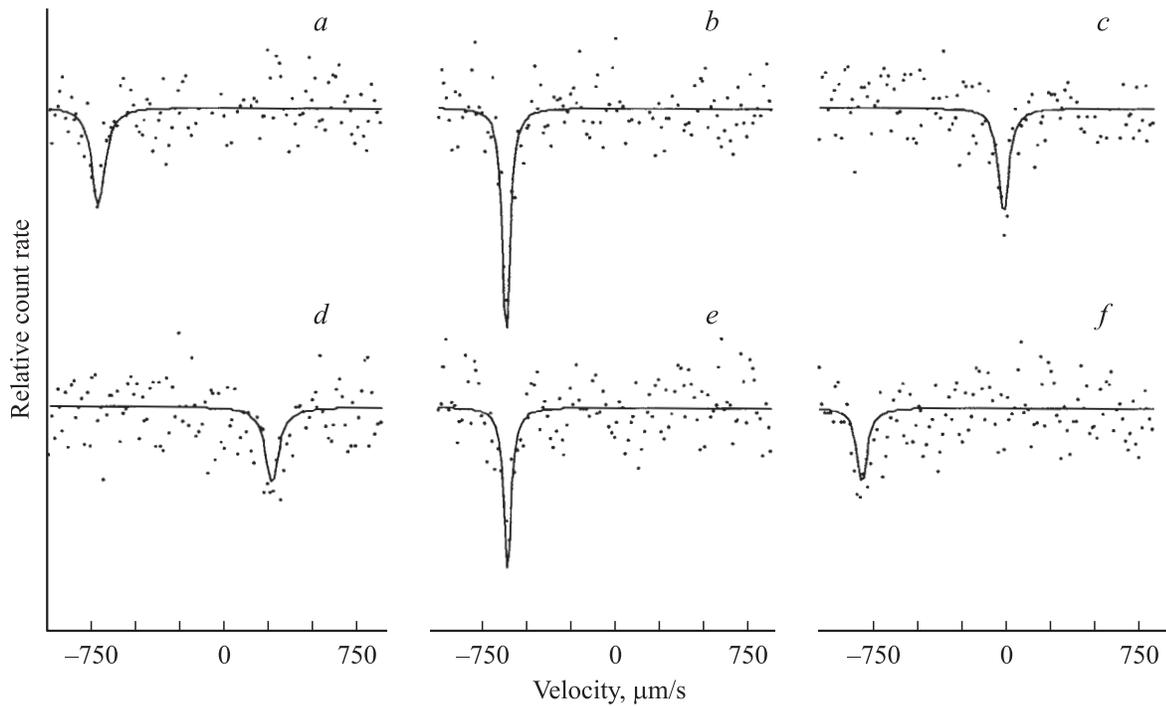
Были приготовлены мёссбауэровские источники $\text{PbSe}:^{73}\text{As}$ как методом сплавления образцов PbSe с безносительным препаратом ^{73}As , так и методом диффузионного легирования поликристаллических образцов PbSe радиоактивным ^{73}As в вакуумированных

кварцевых ампулах при 700°C. В образцах, полученных сплавлением, концентрация атомов мышьяка составляла $\sim 10^{17}\text{ см}^{-3}$, исходные образцы были вырожденными либо электронного ($n \approx 10^{18}\text{ см}^{-3}$), либо дырочного ($p \approx 10^{18}\text{ см}^{-3}$) типа. При использовании метода диффузионного легирования образцы имели исходную концентрацию дырок $p \approx 10^{18}\text{ см}^{-3}$.

Мёссбауэровские спектры ^{73}Ge измерялись на промышленном спектрометре СМ-2201 при температурах 80 и 295 К. Поскольку невозможно в одном экспериментальном спектре ^{73}Ge зарегистрировать зарядовые состояния Ge^0 , Ge^{2+} и Ge^{4+} , спектры снимались с использованием поглотителей либо в виде монокристаллической пленки германия (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge^0), либо в виде пленки мелкокристаллического GeSe (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge^{2+}), либо в виде пленки мелкокристаллического GeSe_2 (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge^{4+}). Поверхностная плотность по изотопу ^{73}Ge всех поглотителей была 10 мг/см², а обогащение по изотопу ^{73}Ge было 90%. Типичные спектры источника $\text{PbSe}:^{73}\text{As}$, приготовленного методом диффузионного легирования, при 80 и 295 К приведены на рисунке, а положения центров тяжести всех экспериментальных спектров сведены в таблице.

Вначале рассмотрим данные для образцов $\text{PbSe}:^{73}\text{As}$, приготовленных методом сплавления.

Спектры электронного образца с поглотителями GeSe и Ge представляют собой одиночные линии, тогда как спектр с поглотителем GeSe_2 отсутствует (см. таблицу). Спектр с поглотителем Ge (спектр типа I) имеет центр тяжести, типичный для интерметаллических соединений германия, и он относится к центрам $^{73}\text{Ge}^0$ в анионной решетке PbSe. Атомы $^{73}\text{Ge}^0$ в этом случае образуются после радиоактивного распада атомов ^{73}As , находящихся в анионной подрешетке PbSe. Спектр с поглотителем GeSe (спектр типа II) имеет центр тяжести, типичный для соединений двухвалентного германия, и



Эмиссионные мёсбауэровские спектры источника $p\text{-PbSe} : ^{73}\text{As}$ при 80 К (a, b, c) и 295 К (d, e, f) с поглотителями $^{73}\text{GeSe}$ (a, d), ^{73}Ge (b, e) и $^{73}\text{GeSe}_2$ (c, f).

он относится к центрам $^{73}\text{Ge}^{2+}$ в катионной подрешетке PbSe (атомы $^{73}\text{Ge}^{2+}$ в этом случае образуются после распада атомов ^{73}As , находящиеся в катионной подрешетке PbSe). Центры тяжести всех спектров лишь незначительно изменяются с температурой.

Спектры дырочного образца с поглотителями Ge и GeSe_2 также представляют собой одиночные линии, тогда как спектр с поглотителем GeSe отсутствует (см. таблицу). Спектр с поглотителем Ge аналогичен спектру I и он относится к центрам $^{73}\text{Ge}^0$ в анионной подрешетке PbS. Спектр с поглотителем GeSe_2 (спектр III) имеет центр тяжести, типичный для соединений четырехвалентного германия, и он относится к иону $^{73}\text{Ge}^{4+}$ в катионной подрешетке PbSe (атомы $^{73}\text{Ge}^{4+}$ в этом

случае образуются после распада атомов ^{73}As , находящиеся в катионной подрешетке PbSe). Центры тяжести всех спектров лишь незначительно изменяются с температурой.

Примесный центр германия в катионной подрешетке PbSe (ему соответствуют спектры типов II и III) представляет собой изоэлектронную примесь замещения. Тот факт, что зарядовое состояние этого центра зависит от типа проводимости материала, свидетельствует о том, что он является двухэлектронным донором: в электронных образцах спектр II отвечает нейтральному состоянию центра, а в дырочных образцах спектр III соответствует двукратно ионизованному состоянию центра. Отсутствие спектров для электрон-

Положение центра тяжести S эмиссионных мёсбауэровских спектров $\text{PbSe} : ^{73}\text{As}$ при 80 и 295 К

Источник. Метод синтеза	Поглотитель	Тип спектра	Примесный центр	S , мкм/с; 80 К	Рисунок	S , мкм/с; 295 К	Рисунок
$n\text{-PbSe} : ^{73}\text{As}$ Сплавление	Ge	I	$^{73}\text{Ge}^0$	-590		-580	
	GeSe	II	$^{73}\text{Ge}^{2+}$	-700		-695	
	GeSe_2		$^{73}\text{Ge}^{4+}$				
$p\text{-PbSe} : ^{73}\text{As}$ Сплавление	Ge	I	$^{73}\text{Ge}^0$	-602		-595	
	GeSe		$^{73}\text{Ge}^{2+}$				
	GeSe_2	III	$^{73}\text{Ge}^{4+}$	23		73	
$p\text{-PbSe} : ^{73}\text{As}$ Диффузия	Ge	I	$^{73}\text{Ge}^0$	-615	b	-605	e
	GeSe	II	$^{73}\text{Ge}^{2+}$	-722	a	270	d
	GeSe_2	III	$^{73}\text{Ge}^{4+}$	42	c	-762	f
Погрешности, %				± 12		± 10	

ного образца с поглотителем GeSe_2 и для дырочного образца с поглотителем GeSe также свидетельствует об электрической активности атомов германия в катионной подрешетке PbSe . Примесный центр германия в анионной подрешетке PbSe (ему соответствует спектр 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.

Теперь рассмотрим данные для образцов $\text{PbSe} : ^{73}\text{As}$, приготовленных **методом диффузионного легирования**.

В условиях проведенного диффузионного отжига изменялась концентрация селена (т.е. изменялось положение уровня Ферми) и время отжига выбиралось таким, чтобы в мёссбауэровских спектрах одновременно присутствовали линии, отвечающие двух- и четырехвалентному германию, т.е. чтобы уровень Ферми находился в области нахождения уровней германия.

Спектры с поглотителем Ge (спектры типа I) представляют собой одиночные линии (рисунок, *b, e*) и его следует приписать центрам $^{73}\text{Ge}^0$ в анионной подрешетке PbSe . Центр тяжести спектра I лишь незначительно изменяется с температурой (см. таблицу). Спектры с поглотителями GeSe (спектр II, рисунок, *a, d*) и GeSe_2 (спектр III, рисунок, *c, f*) также представляют собой одиночные линии и их следует приписать электрически активным донорным центрам германия в катионной подрешетке PbSe . Сближение линий, отвечающих состояниям $^{73}\text{Ge}^{2+}$ и $^{73}\text{Ge}^{4+}$, с ростом температуры свидетельствует о возрастании скорости электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами германия с ростом температуры.

Следует отметить, что аналогичное явление наблюдалось и для случая примесных атомов олова в собственном PbSe [2]. Однако степень сближения линий в мёссбауэровском спектре ^{119}Sn была значительно большей, нежели это наблюдается для спектра ^{73}Ge , — иными словами, частота электронного обмена для примесных атомов олова с ростом температуры возрастает быстрее, чем для примесных атомов германия.

Список литературы

- [1] S.A. Nemov, R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, P.P. Konstantinov, M.O. Safonchik, D.I. Popov, J. Stepien-Damm, D. Kaczorowski. *Physica C*, **333**, 31 (2000).
- [2] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **168**, 817 (1998).
- [3] N.P. Seregin, P.P. Seregin, S.A. Nemov, A.Yu. Yanvareva. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 7591 (2003).
- [4] С.И. Бондаревский, В.В. Еремин, Н.П. Серегин. *Тр. межд. конф. „Экологические проблемы и пути их решения в XXI веке: образование, наука, техника“* (СПб., Россия, 2000) с. 82.

Редактор Т.А. Полянская

Investigation of electron exchange between neutral and ionised centers of Germanium in PbSe

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

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

* Tashkent Regional State Pedagogical Institute,
702500 Angren, Uzbekistan

Abstract It has been shown that the charge state of the ^{73}Ge antistructural defect arising in the anion sublattice of PbSe after a radioactive conversion of ^{73}As does not depend on the Fermi level position. By contrast, the Ge center in the cation sublattice of PbSe acts like an electrically active substitutional impurity: in *n*-type samples the spectrum corresponds to the neutral state of a donor center (Ge^{2+}), while in *p*-type samples it corresponds to a double ionized state of this center (Ge^{4+}). Of importance is the fact that under partial compensation, a fast electron exchange has been observed between neutral and ionized donor centers.