

Обнаружение однократно ионизованного состояния двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xS$

© Р.А. Кастро, С.А. Немов, П.П. Серегин

Российский государственный педагогический университет,
191186 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 декабря 2005 г. Принята к печати 13 января 2006 г.)

Согласно распределению Гиббса получена зависимость концентрации промежуточного зарядового состояния Sn^{3+} двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией в PbS от величины корреляционной энергии. Продемонстрировано, что указанное состояние олова может быть обнаружено с помощью мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn при высоких температурах.

PACS: 71.55.Ht, 76.80.+y

Согласно данным мёссбауэровской спектроскопии [1], изоэлектронная примесь олова в PbS при малых концентрациях действует как донор. Для электронных образцов $Pb_{1-x}Sn_xS$ мёссбауэровские спектры ^{119}Sn отвечают только двухвалентному олову Sn^{2+} , тогда как для дырочных образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ (здесь А — одноэлектронный акцептор, например натрий или таллий, $y \geq 2x$) — только четырехвалентному олову Sn^{4+} . Предполагается, что примесные атомы олова замещают двухвалентный свинец в решетке PbS и образуют в запрещенной зоне донорные уровни. При этом линия Sn^{2+} в мёссбауэровских спектрах отвечает нейтральным состояниям относительно катионной подрешетки ($[Sn]^0$), а линия Sn^{4+} — двукратно ионизованным состояниям ($[Sn]^{2+}$) донорного центра олова в PbS. Отсутствие линии Sn^{3+} (однократно ионизованного донорного центра олова $[Sn]^{1+}$) в мёссбауэровских спектрах, измеренных при 80 К на частично компенсированных образцах $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$, интерпретируется как доказательство того, что олово образует в PbS двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией.

Таким образом, в одноэлектронном приближении в запрещенной зоне полупроводника образуются две полосы локализованных состояний олова, разделенных на величину корреляционной энергии

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

где E_1 — энергия электрона, который превращает центр Sn^{3+} в центр Sn^{2+} , E_2 — энергия электрона, который превращает центр Sn^{4+} в центр Sn^{2+} .

Цель данной работы — установление возможности наблюдения в мёссбауэровских спектрах ^{119}Sn твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ состояний, отвечающих промежуточному зарядовому состоянию олова Sn^{3+} .

Исходя из распределения Гиббса для концентраций центров Sn^{2+} , Sn^{3+} и Sn^{4+} в твердых растворах $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$, можно получить следующие соотношения [2]:

ношения [2]:

$$\begin{aligned} N_{Sn^{2+}} &= N_{Sn} \left[1 + \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{2+}}} \exp\left(\frac{E_1 - F}{kT}\right) + \frac{g_{Sn^{4+}}}{g_{Sn^{2+}}} \exp\left(\frac{E_1 + E_2 - 2F}{kT}\right) \right]^{-1}, \\ N_{Sn^{3+}} &= N_{Sn} \left[1 + \frac{g_{Sn^{2+}}}{g_{Sn^{3+}}} \exp\left(\frac{F - E_1}{kT}\right) + \frac{g_{Sn^{4+}}}{g_{Sn^{3+}}} \exp\left(\frac{E_2 - F}{kT}\right) \right]^{-1}, \\ N_{Sn^{4+}} &= N_{Sn} \left[1 + \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}} \exp\left(\frac{F - E_1}{kT}\right) + \frac{g_{Sn^{2+}}}{g_{Sn^{4+}}} \exp\left(\frac{2F - E_1 - E_2}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (2) \end{aligned}$$

где $N_{Sn^{2+}}$, $N_{Sn^{3+}}$ и $N_{Sn^{4+}}$ — концентрации центров Sn^{2+} , Sn^{3+} и Sn^{4+} соответственно; N_{Sn} — общая концентрация олова; F — уровень химического потенциала; $g_{Sn^{2+}}$, $g_{Sn^{3+}}$ и $g_{Sn^{4+}}$ — факторы вырождения для центров Sn^{2+} , Sn^{3+} и Sn^{4+} соответственно. Считая, что за донорные свойства олова ответственны 5s-электроны, получим: $g_{Sn^{2+}} = 1$, $g_{Sn^{3+}} = 2$ и $g_{Sn^{4+}} = 1$.

Максимальная концентрация Sn^{3+} достигается при $F = \frac{E_1 + E_2}{2}$ и она рассчитывается согласно формуле

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

Зависимости $[N_{Sn^{3+}}]_{\max}$ от температуры для различных значений корреляционной энергии приведены на рис. 1. Видно, что при выполнении условия $|U| > 0.06$ эВ (экспериментальные данные авторов [1]) в области $T \lesssim 300$ К имеем $[N_{Sn^{3+}}]_{\max} \ll N_{Sn}$ (кривые 1, 2) и этим объясняется отсутствие линий, отвечающих центрам Sn^{3+} , в мёссбауэровских спектрах ^{119}Sn , измеренных авторами [1] при $T < 300$ К. Однако, как видно из рис. 1,

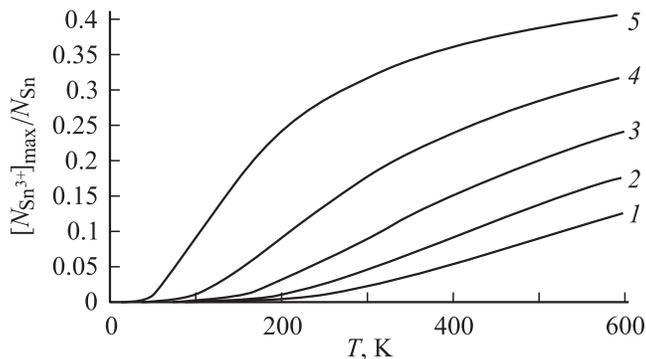


Рис. 1. Температурные зависимости максимальной относительной концентрации Sn^{3+} в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ для значений корреляционной энергии U , эВ: 1 — (-0.10) , 2 — (-0.08) , 3 — (-0.06) , 4 — (-0.04) , 5 — 0.02 .

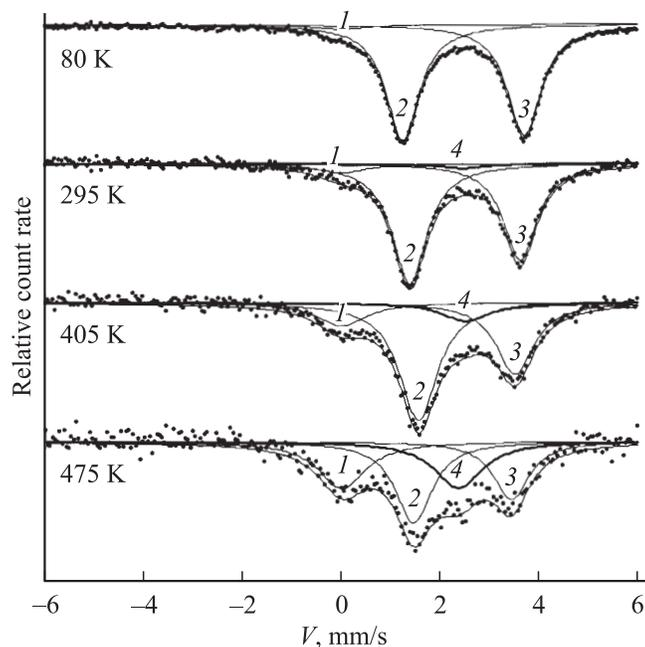


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры ^{119}Sn твердого раствора $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{S}$ при температурах 80, 295, 405 и 475 К. Линии 1, 2, 3 и 4 относятся к состояниям SnO_2 , Sn^{4+} , Sn^{2+} и Sn^{3+} соответственно.

концентрация центров Sn^{3+} становится сравнимой с общей концентрацией олова при $T \gtrsim 400$ К и в принципе возможна их идентификация методом мёссбауэровской спектроскопии.

Для обнаружения однократно ионизованного состояния центров олова $[\text{Sn}]^{1+}$ в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ необходимо, чтобы уровень химического потенциала был зафиксирован между уровнями E_1 и E_2 . Это выполняется при соблюдении условия $N_A = N_{\text{Sn}}$, где N_A — концентрация акцепторов. Кроме того, необходимо провести измерение мёссбауэровских спектров при относительно высоких температурах, что требует

использования высоких концентраций олова. Поэтому для исследований были приготовлены твердые растворы состава $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{S}$, т.е. в качестве акцепторной примеси использовался натрий. Образцы получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при 650°C в течение 120 ч. Использовался обогащенный до 96% препарат ^{119}Sn . Образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. Исходная шихта составлялась в предположении, что примесные атомы олова и натрия замещают атомы свинца. Мёссбауэровские спектры измерялись на промышленном спектрометре ЯГРС-4м с источником $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$.

На рис. 2 приведены мёссбауэровские спектры ^{119}Sn твердых растворов $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{S}$ при температурах 80, 295, 405 и 475 К. Видно, что спектры, измеренные при 80 и 295 К, представляют собой наложение трех линий 1, 2, 3. Линия 1 отвечает присутствию окисленного состояния олова типа SnO_2 [изомерный сдвиг $\delta = (0.02 \pm 0.02)$ мм/с, ширина линии $G = (1.22 \pm 0.02)$ мм/с]. Линия 2 отвечает двукратно ионизованному состоянию донорного центра олова Sn^{4+} [$\delta = (1.25 \pm 0.02)$ мм/с при 80 К и $\delta = (1.38 \pm 0.02)$ мм/с при 295 К], а линия 3 отвечает нейтральному состоянию донорного центра олова Sn^{2+} [изомерный сдвиг $\delta = (3.70 \pm 0.02)$ мм/с при 80 К и $\delta = (3.61 \pm 0.02)$ мм/с при 295 К], причем ширины этих линий одинаковы и практически не зависят от температуры [$G = (0.82 \pm 0.02)$ мм/с], что свидетельствует о нахождении центров олова в положениях замещения в катионной подрешетке PbS. Сближение линий, отвечающих центрам Sn^{2+} и Sn^{4+} , при повышении температуры от 80 до 295 К свидетельствует о протекании медленного электронного обмена между двумя состояниями олова. С ростом температуры уменьшается относительная интенсивность спектра, отвечающего центрам Sn^{2+} . Отношение площадей под спектрами Sn^{2+} и Sn^{4+} при 80 К составляет $P = 0.95 \pm 0.02$ и при 295 К — $P = 0.80 \pm 0.02$. Это уменьшение объясняется более резкой температурной зависимостью коэффициента Мёссбауэра для состояний двухвалентного олова по сравнению с состояниями четырехвалентного олова.

Для спектров, измеренных при 405 и 475 К, продолжается сближение линий отвечающих Sn^{2+} [$\delta = (3.50 \pm 0.03)$ мм/с при 405 К и $\delta = (3.42 \pm 0.04)$ мм/с при 475 К] и Sn^{4+} [$\delta = (1.55 \pm 0.03)$ мм/с при 405 К и $\delta = (1.45 \pm 0.04)$ мм/с при 475 К]. Заметно уменьшается интенсивность спектра Sn^{2+} по сравнению с интенсивностью спектра Sn^{4+} [$P = (0.60 \pm 0.05)$ при 405 К]. Однако в спектре отчетливо проявляется еще одна линия, изомерный сдвиг которой отвечает однократно ионизованному состоянию донорного центра олова Sn^{3+} (линия 4) [$\delta = (2.45 \pm 0.1)$ мм/с]. Обращает на себя внимание значительное уширение этой линии [$G = (1.20 \pm 0.02)$ мм/с], что может быть следствием либо смещения центров Sn^{3+} из катионных узлов в

междоузлия, либо проявлением „нецентральности“ центров Sn^{3+} . Линия, отвечающая центрам Sn^{3+} , показана и на спектре, измеренном при 295 К, однако интенсивность этой линии при 295 К не превышает статистической ошибки и она не может приниматься во внимание при обработке спектра.

Авторы признательны проф. Ф.С. Насрединову за полезные дискуссии при обсуждении экспериментальных результатов.

Список литературы

- [1] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.П. Серегин. ФТП, **37**, 1414 (2003).
- [2] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. ФТП, **39**, 309 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Discovery of singly ionized state of the two-electron tin centers having negative correlation energy for $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ solid solutions

R.A. Castro, S.A. Nemov, P.P. Seregin

Herzen State Pedagogical University of Russia,
191186 St. Petersburg, Russia