

Двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$

© С.А. Немов[¶], Р.А. Кастро, А.Ю. Алексеева, П.П. Серегин, А.А. Добродуб

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 марта 2006 г. Принята к печати 10 апреля 2006 г.)

Для твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$ химический потенциал F находится ниже вершины валентной зоны E_V , зависимости $F(T)$ носят линейный характер, причем экстраполяция к $T = 0$ К дает значение $E_V - F_0 = 210 \pm 10$ мэВ для твердых растворов, содержащих 0.3 ат% натрия и (250 ± 10) мэВ для твердых растворов, содержащих 0.5 ат% натрия (здесь F_0 — положение химического потенциала при $T = 0$ К). Зависимости F_0 от концентрации натрия также носят линейный характер, причем экстраполяция на нулевую концентрацию натрия дает значение $F_0 = 162 \pm 10$ мэВ (для твердых растворов, содержащих 2 ат% олова). Величина корреляционной энергии U двухэлектронных центров олова в PbSe не зависит от концентрации олова и натрия, и $U = -65 \pm 10$ мэВ.

PACS: 71.55.Ht, 71.45.Gm

Примесные атомы олова замещают двухвалентный свинец в кубической решетке PbSe и образуют донорные состояния [1,2]. В настоящей работе определены температурные и концентрационные зависимости химического потенциала, а также корреляционная энергия для двухэлектронных центров олова в твердых растворах $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$.

Согласно [3], для концентрации дырок в валентной зоне PbSe в приближении Кейна справедливо соотношение

$$p = \frac{4\pi}{h^3} (2m_{d0}kT)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \left(1 + 2\varepsilon \frac{kT}{E_{g0}}\right) \times \left(1 + \varepsilon \frac{kT}{E_{g0}}\right)^{1/2} \frac{1}{\exp(\varepsilon - \mu) + 1} d\varepsilon, \quad (1)$$

(здесь $E = E_V - kT\varepsilon$, $F = E_V - kT\mu$, m_{d0} и E_{g0} — значения эффективной массы плотности состояний у вершины валентной зоны и ширины запрещенной зоны при $T = 0$ К, E_V — энергия вершины валентной зоны), которое позволяет определить температурную зависимость $F(T)$ путем сравнения экспериментально измеренной зависимости $p(T)$ с табулированными значениями интеграла в правой части уравнения (1).

Для определения температурной и концентрационной зависимостей химического потенциала были синтезированы твердые растворы $Pb_{0.995-y}Sn_{0.005}Na_ySe$ ($y = 0.003$ и 0.005), $Pb_{0.9925-y}Sn_{0.0075}Na_ySe$ ($y = 0.003$ и 0.005), $Pb_{0.99-y}Sn_{0.01}Na_ySe$ ($y = 0.0025$ и 0.003) и $Pb_{0.98-y}Sn_{0.02}Na_ySe$ ($y = 0.002, 0.0025, 0.005$ и 0.01). Образцы получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжи-

гом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при 650°C в течение 120 ч. Использовался обогащенный до 96% препарат ^{119}Sn . Образцы были однофазными и

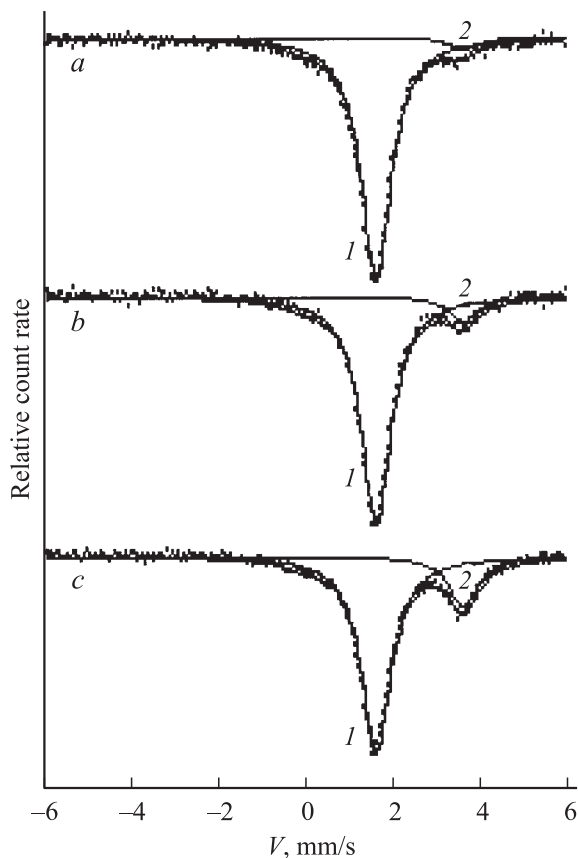


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn твердых растворов $Pb_{0.98-y}Sn_{0.02}Na_ySe$ при 80 К: a — $y = 0.003$, b — $y = 0.005$, c — $y = 0.01$. Линия 1 относится к центрам Sn^{2+} , а линия 2 — к центрам Sn^{4+} .

[¶] E-mail: nemov_s@mail.ru

имели структуру типа NaCl. В качестве акцепторной примеси использовался натрий. Исходная шихта составлялась в предположении, что примесные атомы олова и натрия замещают атомы свинца. Мессбауэровские спектры снимались при 80 К с источником $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. Типичные спектры приведены на рис. 1 — они представляют собой наложение двух одиночных линий, отвечающих центрам Sn^{2+} (линия 1, изомерный сдвиг 3.62 мм/с относительно спектра SnO_2) и Sn^{4+} (линия 2, изомерный сдвиг 1.60 мм/с), причем относительная интенсивность линии Sn^{4+} возрастает с ростом концентрации натрия (при фиксированном содержании олова). Именно такая картина должна наблюдаться для случая двухэлектронной примеси олова с отрицательной корреляционной энергией. Тот факт, что концентрация центров Sn^{4+} существенно меньше удвоенной концентрации натрия, свидетельствует о том, что энергетические уровни олова находятся на фоне валентной зоны и при расчете концентраций центров Sn^{2+} и Sn^{4+} необходимо учитывать концентрацию дырок в валентной зоне.

На рис. 2 приведены экспериментальные температурные зависимости концентрации дырок для синтезированных образцов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{Se}$. По табулированным значениям интеграла в правой части уравнения (1) для температур 100, 200, 300, 400, 500

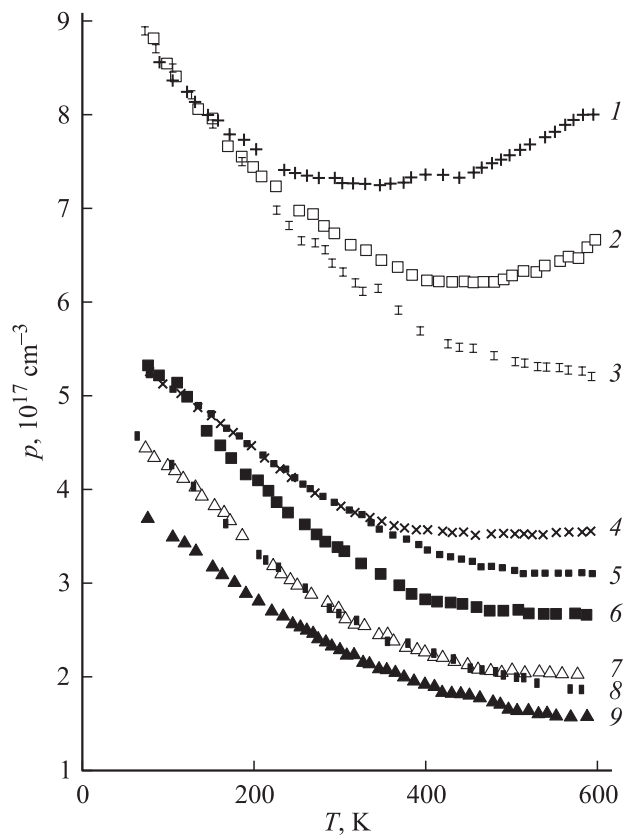


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации дырок для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{Se}$. x : 1, 2 — 0.005, 3, 4 — 0.0075, 5, 6 — 0.01, 7, 8, 9 — 0.02; y : 1, 3, 6 — 0.003, 2, 4, 9 — 0.005, 5, 8 — 0.0025, 7 — 0.002.

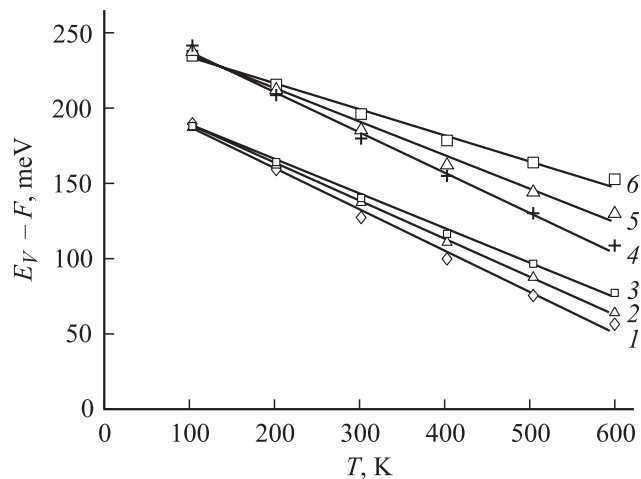


Рис. 3. Температурные зависимости химического потенциала для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{Se}$. x : 1 — 0.01, 2, 5 — 0.075, 4 — 0.02, 3, 6 — 0.005; y : 1, 2, 3 — 0.003, 4, 5, 6 — 0.005.

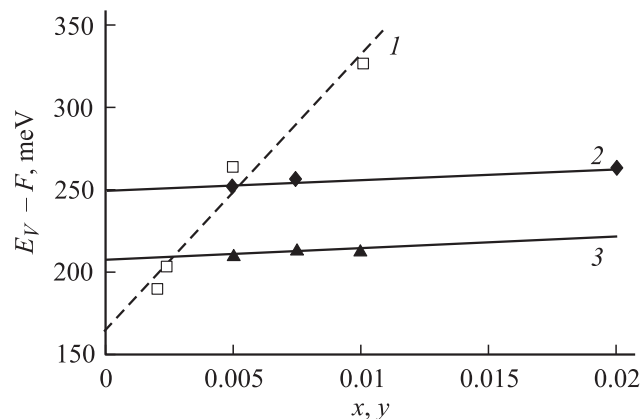


Рис. 4. Зависимости химического потенциала для твердых растворов $\text{Pb}_{0.98-y}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_y\text{Se}$ от концентрации натрия y (1) и для твердых растворов $\text{Pb}_{0.995-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.005}\text{Se}$ (2) и $\text{Pb}_{0.997-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.003}\text{Se}$ (3) от концентрации олова x .

и 600 К определялись зависимости $F(T)$. На рис. 3 приведены результаты расчета и видно, что для всех исследованных образцов химический потенциал находится в валентной зоне, зависимости $F(T)$ носят линейный характер $F = F_0 + \alpha kT$, где $\alpha = \frac{1}{k} \frac{dF}{dT}$, причем для образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.003}\text{Se}$ экстраполяция к $T = 0$ К дает значение $E_V - F_0 = (210 \pm 10)$ мэВ, а для образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.005}\text{Se}$ — значение $E_V - F_0 = (250 \pm 10)$ мэВ.

Существенно, что для фиксированной концентрации олова (2 ат%) величина F_0 линейно зависит от концентрации натрия (рис. 4), причем экстраполяция на нулевую концентрацию натрия дает значение $E_V - F_0 = (162 \pm 10)$ мэВ. Для фиксированной концентрации натрия величина F_0 слабо зависит от концентрации олова (рис. 4), а экстраполяция на нулевую концентрацию олова дает значение $E_V - F_0 = (249 \pm 10)$ мэВ (для

концентрации натрия 0.5 ат%) и $E_V - F_0 = 208 \pm 10$ мэВ (для концентрации натрия 0.3 ат%).

Корреляционная энергия $U = E_1 - E_2$ (где E_1 — энергия уровня, на который садится электрон, превращая центр Sn^{3+} в центр Sn^{2+} , E_2 — энергия уровня, на который садится электрон, превращая центр Sn^{4+} в центр Sn^{3+}) для области температур $T \leq 100$ К может быть определена из выражения [3]

$$U = 2kT \ln \left[\frac{\exp(\alpha)}{2} \frac{\xi}{1-\xi} - \frac{\exp(\alpha)}{2} \left(2 + \frac{\xi}{1-\xi} \right) \right] \quad (2)$$

с использованием экспериментальных величин α и ξ (здесь $\xi = \frac{N_{\text{Na}} - p}{N_{\text{Sn}}}$, N_{Na} — концентрация ионизированных одноэлектронных акцепторов (натрия), N_{Sn} — общая концентрация олова) и при этом получено $U = -65 \pm 10$ мэВ.

Список литературы

- [1] Л.В. Прокофьева, М.Н. Виноградова, С.В. Зарубо. ФТП, **14**, 2201 (1980).
- [2] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.П. Серегин. ФТП, **37**, 1414 (2003).
- [3] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. ФТП, **39**, 669 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

Two-electron centers with negative correlation energy in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ solid solutions

S.A. Nemo, R.A. Castro, A.Yu. Alekseeva,
P.P. Seregin, A.A. Dobrodub

St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia
Herzen State Pedagogical University of Russia,
191186 St. Petersburg, Russia

Abstract For the $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{Se}$ solid solutions the chemical potential F lies below the top of the valence band E_V , the $F(T)$ dependencies are linear, the extrapolation to $T = 0$ K leads to a value of $E_V - F_0 = 210 \pm 10$ meV for solid solutions, containing 0.3% of sodium and (250 ± 10) meV for solid solutions, containing 0.5at% of sodium (F_0 is a position of the chemical potential at $T = 0$ K). The dependencies of F_0 on a sodium concentration are also linear, extrapolation to the zero sodium concentration leads to a value of $F_0 = 162 \pm 10$ meV (for solid solutions, containing 2at% of tin). The value of the correlation energy U for the two-electron tin centres in PbSe does not depend on the tin and sodium concentrations and $U = -65 \pm 10$ meV.