

# Двухэлектронные центры германия с отрицательной корреляционной энергией в халькогенидах свинца

© Е.И. Теруков\*, А.В. Марченко, А.В. Зайцева, П.П. Серегин<sup>†</sup>

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

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

(Получена 26 апреля 2007 г. Принята к печати 4 мая 2007 г.)

Показано, что зарядовое состояние антиструктурного дефекта  $^{73}\text{Ge}$ , возникающего в анионных подрешетках  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$  и  $\text{PbTe}$  после радиоактивного превращения  $^{73}\text{As}$ , не зависит от положения уровня Ферми, тогда как в катионных подрешетках  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  центр  $^{73}\text{Ge}$  представляет собой двухэлектронный донор с отрицательной корреляционной энергией: в образцах  $n$ -типа мёсбауэровский спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра ( $\text{Ge}^{2+}$ ), в образцах  $p$ -типа — двукратно ионизованному состоянию ( $\text{Ge}^{4+}$ ) этого центра. Для частично компенсированных образцов  $\text{PbSe}$  реализуется быстрый электронный обмен между нейтральными и ионизованными донорными центрами. Методом мёсбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  продемонстрировано, что в  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  энергетические уровни германия лежат выше уровней, образуемых в этих полупроводниках примесными атомами олова.

PACS: 71.55.Ht, 71.45.Gm, 76.80.+y

## 1. Введение

Несмотря на широкое использование представлений о двухэлектронных центрах с отрицательной корреляционной энергией для объяснения электрических и оптических свойств полупроводников, эти центры не наблюдались прямыми экспериментальными методами и их введение в теоретические модели проводится путем априорных предположений [1]. Исключение составляют лишь примесные атомы олова в халькогенидах свинца, для которых методом мёсбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  такие центры были идентифицированы [2]. Учитывая схожесть в химических свойствах олова и германия, следует ожидать, что германий в халькогенидах свинца может образовывать двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией. В данной работе приводятся результаты исследования состояния примесных атомов германия в халькогенидах свинца  $\text{PbX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) методом эмиссионной мёсбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{73}\text{As}$  ( $^{73}\text{Ge}$ ) и абсорбционной мёсбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$ . Предварительные результаты были опубликованы в работах [3–5].

## 2. Методика эксперимента

Халькогениды свинца  $\text{PbX}$  и твердые растворы  $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{Se}$  получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при  $650^\circ\text{C}$  в течение 120 ч. Использовался обогащенный до 96% препарат  $^{119}\text{Sn}$ . Все образцы

были однофазными и имели структуру типа  $\text{NaCl}$ . Образцы  $\text{PbX}$  были вырожденными либо электронного (с избытком свинца,  $n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), либо дырочного типа (с избытком халькогена,  $p \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Исходная шихта твердых растворов составлялась в предположении, что примесные атомы германия, олова, натрия и таллия замещают атомы свинца, причем для всех исследованных образцов выполнялось условие  $N_{\text{Sn}} + N_{\text{Ge}} = N_{\text{A}}$  (здесь  $N_{\text{Sn}}$ ,  $N_{\text{Ge}}$ ,  $N_{\text{A}}$  — концентрации олова, германия и акцепторов соответственно).

Радиоактивный изотоп  $^{73}\text{As}$  получали по реакции  $^{74}\text{Ge}(p, 2n)^{73}\text{As}$ . Для выделения безносительного препарата  $^{73}\text{As}$  использовали методику „сухой химии“, основанную на большой разнице в летучести атомов мишени и материнских атомов [6]. С этой целью облученная мишень (монокристаллическая пленка германия, содержащая  $\sim 98\%$  изотопа  $^{74}\text{Ge}$ ) после ее выдержки в течение 3 месяцев (для уменьшения содержания в ней радиоактивного  $^{74}\text{As}$ ) помещалась в эвакуированную кварцевую ампулу, и ее конец, содержащий мишень, нагревали 5 ч при 900 К в трубчатой печи. После вскрытия ампулы  $\sim 80\%$  атомов  $^{73}\text{As}$  оказывались сорбированными на внутренних стенках кварцевой ампулы и безносительный препарат  $^{73}\text{As}$  смывали раствором азотной кислоты. Весовые потери облученного изотопно-обогащенного материала при этой операции оказываются  $\sim 1\text{--}2\%$  и он может быть повторно использован для приготовления циклотронной мишени.

Мёсбауэровские источники  $\text{PbX}:^{73}\text{As}$  готовили либо методом сплавления электронных и дырочных образцов  $\text{PbX}$  с безносительным препаратом  $^{73}\text{As}$  (концентрация атомов мышьяка в образцах была  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), либо методом диффузионного легирования поликристаллических образцов  $\text{PbSe}$  радиоактивным  $^{73}\text{As}$  в вакуумированных кварцевых ампулах при 700 К (исходные образцы были вырожденными дырочного типа,  $p \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

<sup>†</sup> E-mail: ppseregin@hotmail.ru

Мёссбауэровские спектры  $^{73}\text{As}$  ( $^{73}\text{Ge}$ ) и  $^{119}\text{Sn}$  измерялись на спектрометре СМ-2201 при температурах 80 и 295 К. Мёссбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  измерялись с источником  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ . Измеренные сдвиги приводятся относительно поглотителя  $^{119}\text{SnO}_2$ .

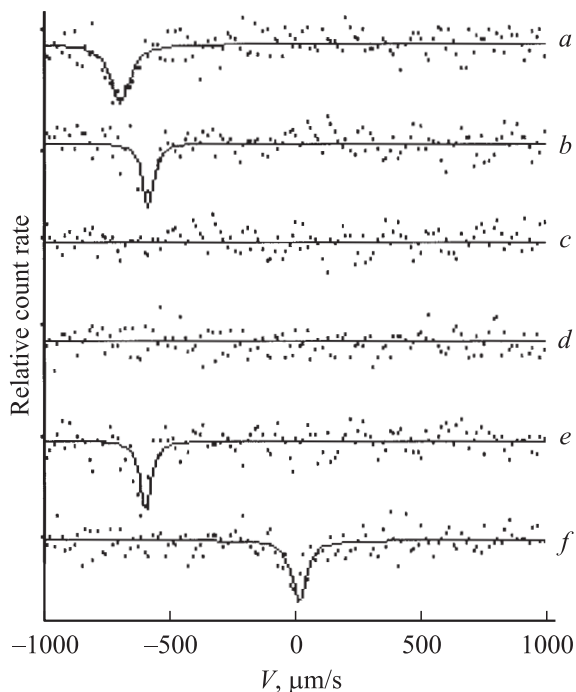
Поскольку невозможно в одном экспериментальном спектре  $^{73}\text{Ge}$  зарегистрировать зарядовые состояния  $\text{Ge}^0$ ,  $\text{Ge}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ , спектры измерялись с использованием поглотителей либо в виде монокристаллической пленки германия (регистрировались спектры, отвечающие центрам  $\text{Ge}^0$ ), либо в виде пленок кристаллического  $\text{GeX}$  (регистрировались спектры, отвечающие центрам  $\text{Ge}^{2+}$ ), либо в виде пленок кристаллического  $\text{GeX}_2$  (регистрировались спектры, отвечающие центрам  $\text{Ge}^{4+}$ ) с поверхностной плотностью по изотопу  $^{73}\text{Ge} \approx 10 \text{ мг/см}^2$  (обогащение по изотопу  $^{73}\text{Ge}$  составляло  $\sim 90\%$ ).

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

#### 3.1. Мёссбауэровская спектроскопия на изотопе $^{73}\text{As}$ ( $^{73}\text{Ge}$ )

Вначале рассмотрим данные для образцов  $\text{PbX} : ^{73}\text{As}$ , приготовленных методом сплавления. Типичные спектры источников  $\text{PbSe} : ^{73}\text{As}$  *n*- и *p*-типа с различными поглотителями приведены на рис. 1, а результаты обработки всех спектров сведены в таблице.

Спектры электронных образцов  $\text{PbX} : ^{73}\text{As}$  с поглотителем в виде монокристаллической пленки германия (рис. 1, *a*) имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для



**Рис. 1.** Эмиссионные мёссбауэровские спектры источников *n*- $\text{PbSe} : ^{73}\text{As}$  (*a-c*) и *p*- $\text{PbSe} : ^{73}\text{As}$  (*d-f*) при 295 К с поглотителями Ge (*a, d*), GeSe (*b, e*) и  $\text{GeSe}_2$  (*c, f*).

интерметаллических соединений германия, и их следует приписать центрам  $\text{Ge}^0$  в анионной подрешетке  $\text{PbX}$  — в этом случае атомы  $^{73}\text{Ge}^0$  образуются из материнских атомов  $^{73}\text{As}$ , находящихся в анионной подрешетке  $\text{PbX}$  (спектры типа I). Спектры электронных образцов  $\text{PbX} : ^{73}\text{As}$  с поглотителями GeX ( $\text{GeS}$ ,  $\text{GeSe}$  и  $\text{GeTe}$ ) (рис. 1, *b*) имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений двухвалентного германия, и их следует приписать центрам  $\text{Ge}^{2+}$  в катионной подрешетке  $\text{PbX}$  — в этом случае атомы  $^{73}\text{Ge}^{2+}$  образуются из атомов  $^{73}\text{As}$ , находящихся в катионной подрешетке  $\text{PbX}$  (спектры типа II). При использовании поглотителей  $\text{GeX}_2$  ( $\text{GeS}_2$  и  $\text{GeSe}_2$ ) экспериментальные спектры электронных образцов  $\text{PbX} : ^{73}\text{As}$  не содержали линий, амплитуда которых превышала статистическую погрешность (рис. 1, *c*). Иными словами, электронные образцы не содержали центров  $\text{Ge}^{4+}$ . Отсутствие резонансного поглощения на рис. 1, *c* однозначно свидетельствует, что спектры на рис. 1, *a* и 1, *b* относятся к двум неэквивалентным состояниям дочерних примесных атомов германия.

Спектры дырочных образцов  $\text{PbS} : ^{73}\text{As}$  и  $\text{PbSe} : ^{73}\text{As}$  с поглотителями в виде монокристаллической пленки германия и в виде  $\text{GeX}_2$  также представляют собой одиночные линии (см. таблицу и рис. 1, *e, f*). Спектры с поглотителем в виде монокристаллической пленки германия имеют параметры, близкие к параметрам спектров типа I, и эти спектры следует приписать центрам  $^{73}\text{Ge}^0$ , которые образовались из атомов  $^{73}\text{As}$ , находящихся в анионной подрешетке  $\text{PbX}$ . Спектры с поглотителями  $\text{GeX}_2$  (спектры типа III) имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений четырехвалентного германия, и их следует приписать центрам  $^{73}\text{Ge}^{4+}$ , которые образовались из атомов  $^{73}\text{As}$ , находящихся в катионной подрешетке  $\text{PbX}$ . При использовании поглотителей GeX экспериментальные спектры дырочных образцов  $\text{PbS} : ^{73}\text{As}$  и  $\text{PbSe} : ^{73}\text{As}$  не содержали линий, амплитуда которых превышала статистическую погрешность (рис. 1, *d*). Иными словами, дырочные образцы не содержали центров  $^{73}\text{Ge}^{2+}$ .

Примесный центр германия в катионной подрешетке  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  (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 атомы германия стабилизируются в состоянии  $\text{Ge}^{2+}$ , а в дырочном — в состоянии  $\text{Ge}^{4+}$ ) свидетельствует о том, что изоэлектронная примесь германия в  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  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 рис. 1, *c, d* также свидетельствует об электрической активности атомов германия в катионной подрешетке  $\text{PbX}$ .

Иные результаты были получены для дырочных образцов  $\text{PbTe} : ^{73}\text{As}$ . Спектр этих образцов с поглотителем

Источник, метод синтеза	Поглотитель	Тип спектра	Примесный центр	$S$ , мкм/с; 80 К	$S$ , мкм/с; 295 К
$n$ -PbS: $^{73}\text{As}$ Сплавление	Ge	Спектр I	$^{73}\text{Ge}^0$		-702
	GeS	Спектр II	$^{73}\text{Ge}^{2+}$		-440
	GeS <sub>2</sub>		$^{73}\text{Ge}^{4+}$		
$p$ -PbS: $^{73}\text{As}$ Сплавление	Ge	Спектр I	$^{73}\text{Ge}^0$		-712
	GeS		$^{73}\text{Ge}^{2+}$		
	GeS <sub>2</sub>	Спектр III	$^{73}\text{Ge}^{4+}$		-91
$n$ -PbSe: $^{73}\text{As}$ Сплавление	Ge	Спектр I	$^{73}\text{Ge}^0$	-590	-580
	GeSe	Спектр II	$^{73}\text{Ge}^{2+}$	-700	-695
	GeSe <sub>2</sub>		$^{73}\text{Ge}^{4+}$		
$p$ -PbSe: $^{73}\text{As}$ Сплавление	Ge	Спектр I	$^{73}\text{Ge}^0$	-602	-595
	GeSe		$^{73}\text{Ge}^{2+}$		
	GeSe <sub>2</sub>	Спектр III	$^{73}\text{Ge}^{4+}$	23	73
$p$ -PbSe: $^{73}\text{As}$ Диффузия	Ge	Спектр I	$^{73}\text{Ge}^0$	-615	-605
	GeSe	Спектр II	$^{73}\text{Ge}^{2+}$	-722	270
	GeSe <sub>2</sub>	Спектр III	$^{73}\text{Ge}^{4+}$	42	-762
$n$ -PbTe Сплавление $p$ -PbTe Сплавление Погрешности	Ge	Спектр I	$^{73}\text{Ge}^0$		-551
	GeTe	Спектр II	$^{73}\text{Ge}^{2+}$		-852
	Ge	Спектр I	$^{73}\text{Ge}^0$		-542
	GeTe	Спектр II	$^{73}\text{Ge}^{2+}$		-863
				$\pm 12$	$\pm 10$

Примечание:  $S$  — центр тяжести эмиссионных мёсбауэровских спектров  $\text{PbX}:^{73}\text{As}$  при 80 и 295 К

в виде монокристаллической пленки германия представляет собой одиночную линию, параметры которой близки к параметрам спектров типа I (см. таблицу), и этот спектр следует приписать центрам  $^{73}\text{Ge}^0$ , которые образовались из атомов  $^{73}\text{As}$ , находящихся в анионной подрешетке  $\text{PbX}$ . Спектр этих образцов с поглотителем GeTe также представляет собой одиночную линию, но параметры которой близки к параметрам спектров типа II (см. таблицу), и этот спектр следует приписать центрам  $^{73}\text{Ge}^{2+}$ , которые образовались из атомов  $^{73}\text{As}$ , находящихся в катионной подрешетке  $\text{PbTe}$ . Как следует из независимости параметров спектров  $\text{PbTe}:^{73}\text{As}$  от типа проводимости  $\text{PbTe}$ , примесные атомы германия в катионной подрешетке  $\text{PbTe}$  электрически неактивны.

Примесный центр германия в анионной подрешетке  $\text{PbX}$  (ему соответствует спектр I) представляет собой антиструктурный дефект, и, как следует из независимости изомерного сдвига спектра I от типа проводимости образцов  $\text{PbX}$ , зарядовое состояние антиструктурного дефекта не зависит от положения уровня Ферми.

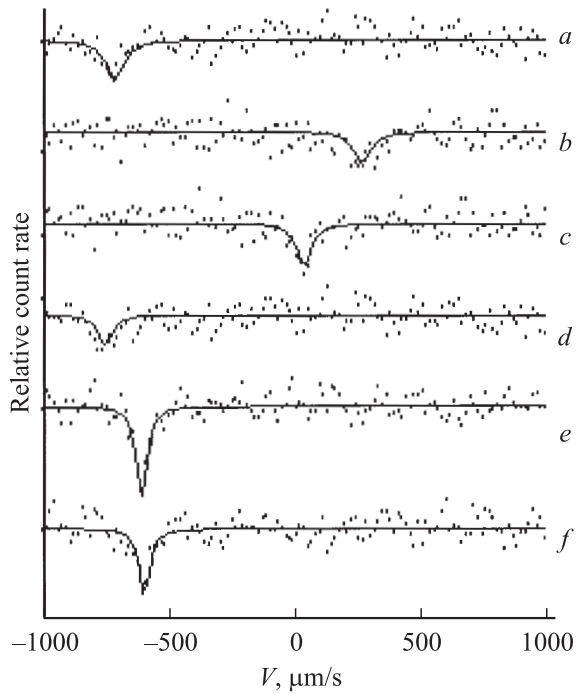
Отметим, что аналогичное поведение демонстрируют и примесные атомы олова [2]. Олово в катионных подрешетках  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  образует двухэлектронные донорные центры, тогда как в катионной подрешетке  $\text{PbTe}$  олово представляет собой ивалентную примесь замещения; примесные атомы олова в антиструктурных позициях решеток  $\text{PbX}$  электрически неактивны.

Следует подчеркнуть, что ширины всех спектров существенно превышают удвоенную естественную ширину спектральной линии  $^{73}\text{Ge}$  и аппаратную ширину

( $\sim 14$  мкм/с), что указывает на искажение кубической симметрии локального окружения дочерних атомов германия. Причиной этого искажения может быть нецентральное положение примесного атома, вызванное различием в размерах замещаемых ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ) и замещающих германий ионов.

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 мёсбауэровских спектрах одновременно присутствовали линии, отвечающие двух- и четырехвалентному германию (т.е. уровень Ферми находился в области нахождения уровней германия).

Спектры с поглотителями GeSe (спектр II) и GeSe<sub>2</sub> (спектр III) при 80 и 295 К представляют собой одиночные линии (рис. 2,  $a-d$ ) и их следует приписать электрически активным донорным центрам германия в катионной подрешетке  $\text{PbSe}$ : спектр II отвечает нейтральным донорным центрам германия (ионы  $\text{Ge}^{2+}$ ), а спектр III — двукратно ионизованным донорным центрам германия (ионы  $\text{Ge}^{4+}$ ). Отсутствие в спектрах линий, отвечающих однократно ионизованным центрам германия (ионы  $\text{Ge}^{3+}$ ), позволяет сделать вывод, что примесные атомы германия в катионной подрешетке  $\text{PbSe}$  образуют двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией, так что промежуточное (однократно ионизованное) состояние центров оказывается неустойчивым и оно распадается по реакции



**Рис. 2.** Эмиссионные мёссбауэровские спектры источника  $p\text{-PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$  с поглотителями GeSe (*a, b*), GeSe<sub>2</sub> (*c, d*) и Ge (*e, f*) при 80 К (*a, c, e*) и 295 К (*b, d, f*).

диспропорционирования:  $2\text{Ge}^+ \rightarrow \text{Ge}^0 + \text{Ge}^{2+}$ . Сближение линий, отвечающих состояниям  $\text{Ge}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ , с ростом температуры (см. таблицу) свидетельствует о существовании электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами германия с ростом температуры. Следует отметить, что аналогичное явление наблюдалось и для случая примесных атомов олова в частично компенсированном PbSe [2], однако степень сближения линий в мёссбауэровском спектре  $^{119}\text{Sn}$  была значительно большей, нежели это наблюдается для спектра  $^{73}\text{Ge}$ , — иными словами, частота электронного обмена для примесных атомов олова с ростом температуры возрастает быстрее, чем для примесных атомов германия.

Спектры образцов  $\text{PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$ , приготовленных методом диффузионного легирования, с поглотителем в виде монокристаллической пленки германия (спектры типа I) представляют собой одиночные линии (рис. 2, *e, f*) и их следует приписать центрам  $\text{Ge}^0$  в анионной подрешетке PbSe. Центр тяжести  $S$  спектра I лишь незначительно изменяется с температурой (см. таблицу).

### 3.2. Мёссбауэровская спектроскопия на изотопе $^{119}\text{Sn}$

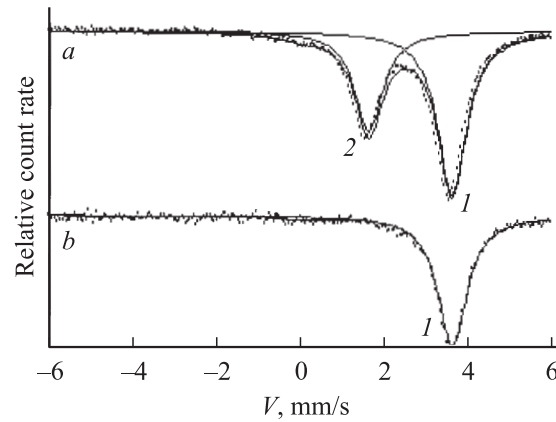
Мы попытались определить положение энергетических уровней, образуемых примесными атомами германия в запрещенной зоне PbS и PbSe, используя данные абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на примесных атомах  $^{119}\text{Sn}$ . Предполагалось,

что, поскольку олово в PbS и PbSe является двухэлектронным донором с отрицательной корреляционной энергией, в легированных одновременно Sn, Ge и акцепторами (Na и Te) халькогенидах свинца (в твердых растворах  $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$ ) присутствие электрически активных донорных центров германия должно изменить в мёссбауэровских спектрах примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  соотношение между интенсивностями линий нейтральных и ионизованных центров олова по сравнению с образцами, легированными только оловом и акцепторной примесью. Очевидно, что это изменение должно зависеть от относительного расположения энергетических уровней олова и германия (величины первой и второй энергий ионизации двухэлектронных центров олова в PbS и PbSe определены в работах [7,8]).

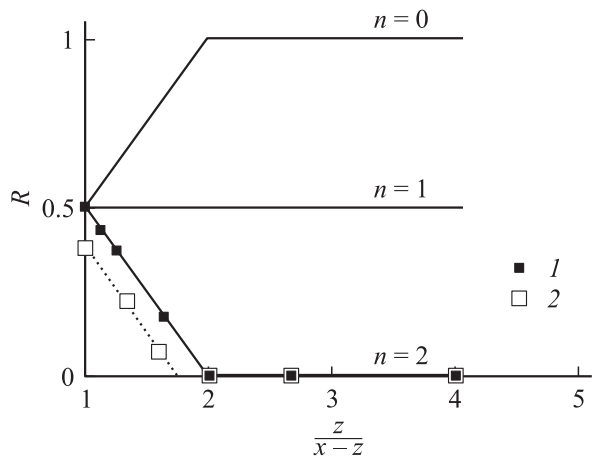
Типичные спектры для твердых растворов  $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$  приведены на рис. 3 (для твердых растворов  $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{S}$  получены аналогичные спектры). Видно, что легирование PbSe только оловом и акцепторной примесью ( $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.2}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$  — спектр *a*) приводит к появлению в мёссбауэровском спектре линий, отвечающих  $\text{Sn}^{2+}$  (нейтральный центр олова) и  $\text{Sn}^{4+}$  (двукратно ионизованный донорный центр олова). Различие в интенсивностях этих линий для  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.2}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$  объясняется тем, что энергетические уровни, связанные с центрами олова, лежат в валентной зоне, и величина

$$R = \frac{N_{\text{Sn}^{2+}}}{N_{\text{Sn}^{4+}}}$$

зависит не только от концентрации акцепторов, но и от концентрации дырок (здесь  $N_{\text{Sn}^{2+}}$  и  $N_{\text{Sn}^{4+}}$  — концентрации центров  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ ). Замещение олова на германий сопровождается уменьшением интенсивности линии  $\text{Sn}^{4+}$ , и для  $N(\text{Ge}) > N(\text{Sn})$  в спектре остается только линия  $\text{Sn}^{2+}$  (спектр *b* на рис. 3).



**Рис. 3.** Абсорбционные мёссбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  в твердых растворах  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$ :  $z = 0$  (*a*) и 0.01 (*b*). Спектры, отвечающие центрам  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ , обозначены соответственно 1 и 2.



**Рис. 4.** Расчетные зависимости  $R$  от отношения  $z/(x-z)$  концентраций  $\text{Ge}(z)$  и  $\text{Sn}(x-z)$  (сплошные линии) для трех моделей электрической активности примесных атомов германия:  $n=0$ ,  $n=1$  и  $n=2$ . Экспериментальные значения  $R$ : 1 — для  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.2-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ , 2 — для  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.2-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ .

Уравнение электронейтральности для твердых растворов  $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_y\text{Se}$  может быть записано как

$$2N_{\text{Sn}^{4+}} + nN_{\text{Ge}} + p - N_{\text{A}} = 0, \quad (1)$$

где  $n$  — заряд центров германия, а  $p$  — концентрация дырок. Тогда для исследованных твердых растворов ( $x=y$ ) выражение для отношения концентраций центров  $R$  имеет вид

$$R = \frac{1}{2} + \frac{(1-n)z}{2(x-z)} - \frac{p}{2(x-z)}. \quad (2)$$

На рис. 4 показаны рассчитанные зависимости  $R$  от отношения концентраций германия и олова  $z/(x-z)$  в твердых растворах  $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$  и  $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$  для трех вариантов электрической активности центров германия (концентрация дырок определялась из холловских измерений):

если  $n=0$  (германий электрически неактивен или его энергетические уровни находятся ниже уровней олова);

если  $n=1$  (германий является одноэлектронным донором, а его уровни находятся выше уровней олова);

если  $n=2$  (германий, как и олово, двухэлектронный донор, а его уровни находятся выше уровней олова).

Все эти зависимости рассчитаны в предположении, что  $p=0$ .

Экспериментальные точки на рис. 4 для составов  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.2-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$  (символы 1) в области  $N(\text{Ge}) < N(\text{Sn})$  ложатся на теоретическую кривую, проведенную для  $n=2$ . Это свидетельствует о том, что в  $\text{PbS}$  изоэлектронная примесь германия является двухэлектронным донором, а энергетические уровни германия лежат выше уровней олова. Экспериментальные точки на рис. 4 для составов  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.2-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$

(символы 2) в области  $N(\text{Ge}) < N(\text{Sn})$  ложатся на кривую (она проведена пунктиром), проходящую вблизи теоретической кривой, проведенной для  $n=2$ . Это также свидетельствует о том, что в  $\text{PbSe}$  изоэлектронная примесь германия является двухэлектронным донором, а энергетические уровни германия лежат выше уровней олова. Отличие экспериментальной и теоретической зависимостей является следствием влияния дырок на концентрацию ионизованных центров олова.

## 4. Заключение

Таким образом, показано, что зарядовое состояние антиструктурного дефекта  $^{73}\text{Ge}$ , возникающего в анионных подрешетках  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$  и  $\text{PbTe}$  после радиоактивного превращения  $^{73}\text{As}$ , не зависит от положения уровня Ферми, тогда как в катионной подрешетке  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  центр  $^{73}\text{Ge}$  представляет собой двухэлектронный донор с отрицательной корреляционной энергией: в образцах  $n$ -типа мёссбауэровский спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра ( $\text{Ge}^{2+}$ ), а в образцах  $p$ -типа — двукратно ионизованному состоянию ( $\text{Ge}^{4+}$ ) этого центра. Для частично компенсированных образцов  $\text{PbSe}$  реализуется быстрый электронный обмен между нейтральными и ионизованными донорными центрами. Методом мёссбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  продемонстрировано, что в  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  энергетические уровни германия лежат выше уровней, образуемых в этих полупроводниках примесными атомами олова.

## Список литературы

- [1] F.H.L. Essler, H. Frahm, F. Gohmann, A. Klumper, V.E. Korepin. *The One-Dimensional Hubbard Model* (Cambridge, University Press, 2005).
- [2] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.П. Серегин. ФТП, **37**, 1414 (2003).
- [3] С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин. ФТП, **37**, 279 (2003).
- [4] Е.И. Теруков, Э.С. Хужакулов. ФТП, **39**, 1417 (2005).
- [5] Е.И. Теруков, Э.С. Хужакулов. ФТП, **39**, 1420 (2005).
- [6] С.И. Бондаревский, В.В. Еремич, Н.П. Серегин. В кн.: *Фундаментальные исследования в технических университетах. Матер. V Всеросс. конф. по проблемам науки и высшей школы* (СПб., 2001) с. 121.
- [7] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. ФТП, **39**, 309 (2005).
- [8] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. ФТП, **39**, 669 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

## Two-electron germanium with negative correlation energy in lead chalcogenides

*E.I. Terukov\**, *A.V. Marchenko*, *A.V. Zaiceva*,  
*P.P. Seregin*

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

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

**Abstract** It was shown that the charge state of the  $^{73}\text{Ge}$  antistructural defect arising in the anion sublattice of PbS and PbSe after radioactive decay of  $^{73}\text{As}$  does not depend on the Fermi level position. In contrast, the  $^{73}\text{Ge}$  center in the cation sublattice of PbS and PbSe is a two-electron donor with negative correlation energy: in *n*-type samples the Mossbauer spectrum corresponds to the neutral state of a donor center ( $\text{Ge}^{2+}$ ), while in *p*-type samples it corresponds to the twice ionized state of this center ( $\text{Ge}^{4+}$ ). In the case of partially compensated samples of PbSe the fast electron exchange between neutral and ionized donor centers is revealed. It was demonstrated by means of the Mossbauer spectroscopy on the  $^{119}\text{Sn}$  isotope that the energy levels of germanium are above the level formed by tin impurity atoms in these semiconductors.