

Мессбауэровские исследования двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией в халькогенидах свинца. (Обзор)

© Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, **В.Ф. Мастеров**, П.П. Серегин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступил в Редакцию 13 января 1999 г.)

Обсуждаются экспериментальные данные по идентификации двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией, полученные в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе с помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn .

1. Введение

Представления о поведении примесных атомов в полупроводниках достаточно традиционны: при замещении примесным атомом атома решетки в запрещенной зоне полупроводника образуется либо донорный, либо акцепторный уровень, способный при изменении положения уровня Ферми отдавать (принимать) один электрон (так называемые "одноэлектронные" центры).

Впервые Хаббард [1] провел теоретический анализ поведения точечных дефектов, способных при взаимодействии с кристаллической решеткой отдавать (принимать) два электрона ("двухэлектронные центры"). В запрещенной зоне полупроводников в этом случае образуются две полосы локализованных состояний, разделенные на величину внутриатомной энергии (энергия Хаббарда или корреляционная энергия)

$$U = W - E, \quad (1)$$

где E и W — первая и вторая энергия ионизации центра.

Если $U < 0$, то возникает схема уровней, для обозначения которой приняты термины "двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией" (negative U^- -centers) или U^- -центры. Существенной особенностью U^- -центров является неустойчивость их промежуточного (однократно ионизованного) зарядового состояния. Каждой паре однократно ионизованных центров энергетически выгодно распасться на один нейтральный и один двукратно ионизованный центры. В равновесии концентрация U^- -центров в промежуточном зарядовом состоянии всегда экспоненциально (т.е. пропорционально $\exp(-U/2kT)$) мала по сравнению с их полной концентрацией.

Идеология U^- -центров в общем виде была использована Андерсеном [2] для объяснения электрических, оптических и магнитных свойств аморфных материалов, а Кастнер с сотр. [3] модифицировали ее для халькогенидных стеклообразных полупроводников. Дабкин и Мойжес рассмотрели возможность стабилизации U^- -центров в различных полупроводниках [4], а также попытались связать явление сверхпроводимости с появлением таких центров в сверхпроводящем материале [5].

Возможность обнаружения парноэлектронных процессов локализации–делокализации в конденсированных средах рассмотрел Ионов [6]. С U^- -центрами отождествляются хорошо известные в кристаллических полупроводниках A^4B^6 резонансные состояния примеси индия [7] и в [8] дискутируется вопрос о принадлежности к U^- -центрам состояний примеси таллия.

Однако, несмотря на успешное использование указанных представлений, двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией не наблюдались в полупроводниках прямыми экспериментальными методами [9]. Исключение составляют лишь примесные атомы олова в халькогенидах свинца и их твердых растворах (PbS , PbSe , PbTe , $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$, $\text{PbS}_{1-z}\text{Te}_z$), для которых методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn такие центры были идентифицированы [10–21]. Отметим, что олово в халькогенидах свинца является изоэлектронной примесью и факт электрической активности такой примеси сам по себе является интересной особенностью [22].

Настоящий обзор посвящен обсуждению экспериментальных данных по идентификации двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе, полученных с помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn . Отдельно кратко рассмотрены те параметры мессбауэровских спектров, которые используются при дальнейшем изложении (раздел 2), а также представлены результаты исследований халькогенидов олова и свинца методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn (раздел 3), поскольку эти результаты далее используются при интерпретации экспериментальных данных по примесным атомам.

2. Мессбауэровская спектроскопия ^{119}Sn

Мессбауэровская спектроскопия является эффективным методом исследования примесных атомов в полупроводниках. Параметры мессбауэровских спектров позволяют определять зарядовое состояние примесных

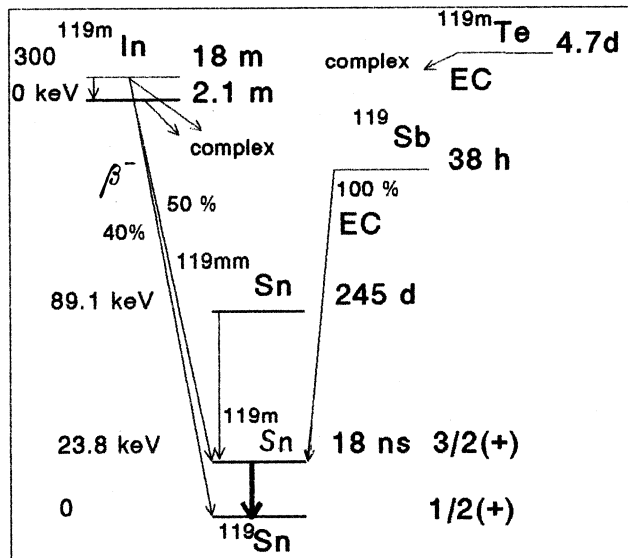


Рис. 1. Схема образования мессбауэровского уровня ^{119m}Sn .

атомов, их электронную структуру, симметрию локального окружения и образование различного рода ассоциатов примесных атомов с дефектами решетки [23]. В настоящем обзоре рассматриваются мессбауэровские исследования только на изотопе ^{119}Sn . Схема образования мессбауэровского уровня ^{119m}Sn приведена на рис. 1. В обзоре используются следующие параметры мессбауэровских спектров.

1) Естественная ширина спектральной линии G_{nat} , определяемая временем жизни τ_0 мессбауэровского уровня

$$G_{\text{nat}} = \hbar/\tau_0 \quad (2)$$

(\hbar — постоянная Планка).

Для ^{119}Sn $G_{\text{nat}} = 0.324 \text{ mm/s}$. Экспериментальные спектры всегда имеют ширину, превышающую $2G_{\text{nat}}$. Можно выделить три основные причины этого: уширение из-за конечной поверхностной плотности поглотителя; уширение из-за неразрешенного квадрупольного расщепления; уширение из-за электронного обмена между двумя зарядовыми состояниями олова.

2) Изомерный сдвиг спектра

$$\delta = \alpha \left(|\Psi(0)_a|^2 - |\Psi(0)_s|^2 \right), \quad (3)$$

где α — калибровочная константа (для ^{119}Sn $\alpha = 0.061a_0^3 \text{ (mm/s)}$, где a_0 — боровский радиус), $|\Psi(0)_a|^2$ и $|\Psi(0)_s|^2$ — электронная плотность на ядрах олова в поглотителе и источнике соответственно.

Далее изомерные сдвиги приводятся относительно CaSnO_3 . Анализ многочисленных исследований соединений олова методом мессбауэровской спектроскопии ^{119}Sn показывает, что изомерные сдвиги спектров соединений четырехвалентного олова лежат в области от -1 до 2.1 mm/s , соединений двухвалентного олова — в области от 2.6 до 4.2 mm/s , интерметаллических соединений

олова — в области от 2.0 до 2.7 mm/s . Таким образом, мессбауэровская спектроскопия ^{119}Sn позволяет надежно определять валентное (зарядовое) состояние олова.

3) Квадрупольное расщепление спектра

$$\Delta = (1/2)eQU_{zz}(1 + \eta^2/3)^{1/2}, \quad (4)$$

где $Q = -0.06b$ — квадрупольный момент ядра ^{119m}Sn , $\eta = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$ — параметр асимметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах олова, U_{xx} , U_{yy} , U_{zz} — компоненты тензора ГЭП (для них справедливо уравнение Лапласа $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$ и неравенство $|U_{xx}| \leq |U_{yy}| \leq |U_{zz}|$).

Квадрупольное расщепление дает информацию о симметрии окружения атомов олова. Эта информация особенно ценна для случая примесных атомов, когда симметрия локального окружения атома не может быть предсказана, исходя из кристаллической структуры матрицы.

4) Коэффициент Мессбауэра f — доля гамма-квантов, испускаемых или поглощаемых без отдачи. Коэффициент Мессбауэра является интегральной величиной по фоновому спектру и не очень сильно зависит от его особенностей. Поэтому для описания величины f обычно используется дебаевское приближение, причем из температурной зависимости коэффициента Мессбауэра можно определить дебаевскую температуру.

Для исследования состояния примесных атомов можно использовать два варианта мессбауэровской спектроскопии ^{119}Sn .

1) Абсорбционная мессбауэровская спектроскопия (АМС), когда исследуемый образец, содержащий стабильный изотоп ^{119}Sn , служит поглотителем, а в качестве источника гамма-квантов используется $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ имеющий нерасщепленную линию, ширина которой близка к естественной ширине спектральной линии. Основным недостатком АМС заключается в необходимости использования относительно высоких концентраций примесных атомов в исследуемой матрице.

2) Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия (ЭМС), когда исследуемый образец, содержащий долгоживущий материнский изотоп (^{119m}Sn , ^{119}Sb , ^{119m}Te), служит источником гамма-квантов, а в качестве поглотителя используется $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$. Основным недостатком ЭМС заключается в необходимости при интерпретации экспериментальных результатов учитывать влияние на состояние дочернего атома предшествующего радиоактивного превращения материнского атома (так называемые пост-эффекты ядерных превращений) [24].

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn , рассматриваемые в настоящем обзоре, измерялись в интервале температур от 4.2 до 295 K . За аппаратную ширину спектральной линии ^{119}Sn принималась ширина мессбауэровского спектра ^{119}Sn источника $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ с поглотителем CaSnO_3 (поверхностная плотность 0.1 mg/cm^2 по ^{119}Sn): $G_{\text{app}} = 0.76(2) \text{ mm/s}$.

Халькогениды свинца и олова, а также твердые растворы на их основе получали по методу металлокерамической технологии сплавлением исходных компонент

полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при 650°C в течение 120 часов. Образцы халькогенидов свинца и твердых растворов на их основе по данным металлографического и рентгеноструктурного анализа были однофазными и имели структуру типа NaCl. В качестве донорной примеси использовался сверхстехиометрический свинец, а в качестве акцепторных примесей — натрий и таллий. Исходная шихта составлялась в предположении, что примесные атомы олова, натрия и таллия замещают атомы свинца, так что состав образцов может быть записан в виде $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS_{1-z}Se_z$ и $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS_{1-z}Te_z$ (здесь А — акцепторные примеси Na или Tl, которые дают по одной дырке на атом вплоть до концентраций $p \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

3. Исследования халькогенидов олова и свинца

3.1. Халькогениды олова. Информация о способах получения, структуре и свойствах халькогенидов олова приведена в [25,26]. В системах олово–сера и олово–селен образуется по два соединения: моно- (SnS и SnSe) и дихалькогениды (SnS₂ и SnSe₂) олова. Не исключается также существования соединений Sn₂S₃, Sn₃S₄ и Sn₂Se₃. Моносulfид и моноселенид олова кристаллизуются в орторомбической решетке типа SnS, а дисulfид и диселенид олова имеют слоистую решетку типа CdI₂. В системе олово–теллур обнаружено единственное соединение SnTe, которое имеет структуру типа NaCl.

Халькогениды олова (SnS, SnSe, SnTe, SnS₂, SnSe₂) были предметом многочисленных исследований методом АМС ¹¹⁹Sn и каких-либо противоречий как в экспериментальных данных, так и в их интерпретации не существует (за исключением некоторого разброса в величинах изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, что объясняется проблемой калибровки скоростной шкалы спектрометров, особенно характерной для работ раннего периода). В качестве примера на рис. 2, а, б приведены мессбауэровские спектры ¹¹⁹Sn перечисленных выше соединений, а в табл. 1 указаны их параметры [27]. Изомерные сдвиги спектров ¹¹⁹Sn монокхалькогенидов

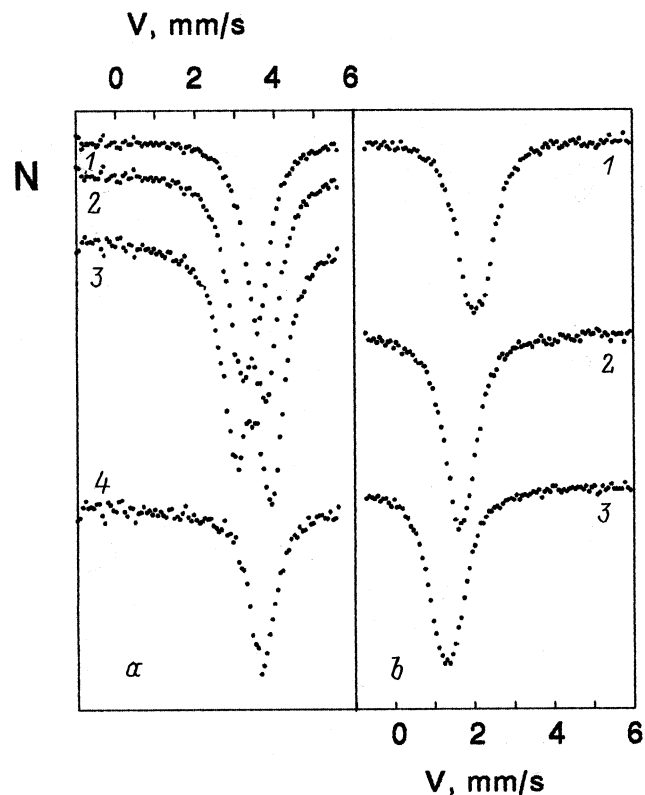


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ¹¹⁹Sn при 80 К халькогенидов двух- (а) и четырехвалентного (б) олова. 1 — SnTe [27], 2 — SnSe [27], 3 — SnS [27], 4 — Pb_{0,8}Sn_{0,2}Se [11] (а); 1 — стеклообразный сплав Ge_{14,5}Sn_{0,5}Te₈₅ [28], 2 — SnSe₂ [27], 3 — SnS₂ [27] (б).

олова типичны для соединений двухвалентного олова, а изомерные сдвиги спектров ¹¹⁹Sn дихалькогенидов олова лежат в области значений, характерных для соединений четырехвалентного олова. Уменьшение квадрупольного расщепления спектров ¹¹⁹Sn по ряду SnS–SnSe–SnTe согласуется со структурными данными для этих соединений. Анализ величин изомерного сдвига и квадрупольного расщепления спектров ¹¹⁹Sn монокхалькогенидов олова позволил авторам [29] установить электронную структуру атомов олова в этих соединениях. Спектры SnS₂ и SnSe₂ представляют собой одиночные линии, причем уширение спектров объясняется отклонением локальной симметрии атомов олова в этих соединениях от кубической. Авторы [30] обнаружили, что величина квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра SnSe увеличивается, а изомерный сдвиг уменьшается, если спектры измеряются в условиях облучения монокристаллических образцов светом (освещенность достигала $7 \cdot 10^5 \text{ lx}$). Предполагается, что под действием оптического излучения происходят переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, что вызывает изменение электронной плотности и симметрии электрического поля на ядре ¹¹⁹Sn. Впрочем, наблюдение авторов [30] в дальнейшем не нашло подтверждения.

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров ¹¹⁹Sn халькогенидов олова при 80 К

Соединение	δ , mm/s	Δ , mm/s	Литература
SnS	3.44	0.90	[27]
SnSe	3.45	0.65	[27]
SnTe	3.55	0.0	[27]
SnS ₂	1.30	< 0.40	[27]
SnSe ₂	1.65	< 0.30	[27]
Ge _{14,5} Sn _{0,5} Te ₈₅ *	2.05	< 0.40	[28]

Примечание. * — в стеклообразном состоянии.

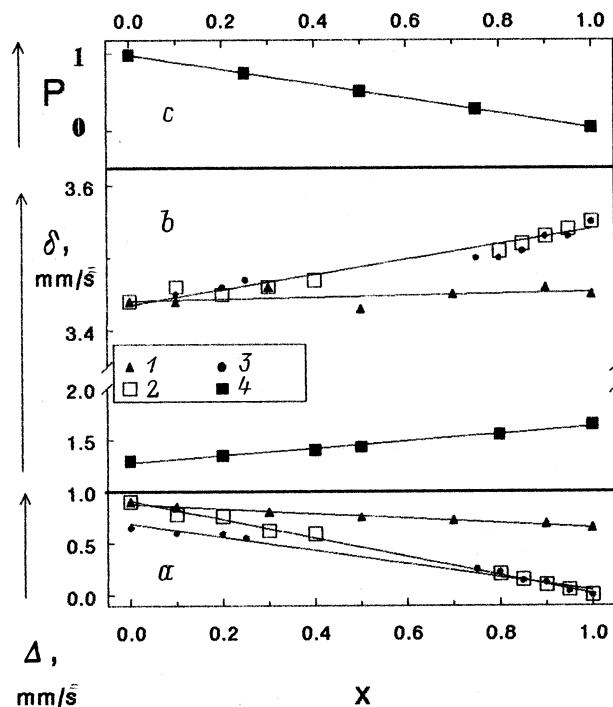


Рис. 3. *a* — зависимости квадрупольного расщепления Δ мессбауэровских спектров ^{119}Sn от состава твердых растворов $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ [31], $\text{SnS}_{1-x}\text{Te}_x$ [31], $\text{SnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [31]; *b* — зависимость изомерного сдвига δ мессбауэровских спектров ^{119}Sn от состава твердых растворов $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ [31], $\text{SnS}_{1-x}\text{Te}_x$ [31], $\text{SnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [31], $(\text{SnSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ [31]; *c* — зависимость доли P двухвалентного олова в мессбауэровских спектрах ^{119}Sn сплавов $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ от состава [35]. 1 — $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$, 2 — $\text{SnS}_{1-x}\text{Te}_x$, 3 — $\text{SnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, 4 — $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$.

Халькогениды олова образуют твердые растворы $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{SnS}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$ и $0.8 \leq x \leq 1$), $\text{SnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.25$ и $0.75 \leq x \leq 1$) и $(\text{SnS}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Представляет интерес характер изменения параметров мессбауэровских спектров ^{119}Sn по мере изменения состава твердого раствора. В частности, согласно [31] квадрупольное расщепление спектров ^{119}Sn твердых растворов $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SnS}_{1-x}\text{Te}_x$ и $\text{SnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ меняется линейно при изменении их состава (рис. 3, *a*), что свидетельствует о статистическом характере взаимного замещения атомов халькогенов. Для твердых растворов $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{SnS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{SnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ и $(\text{SnS}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ изомерный сдвиг также линейно меняется с изменением состава (рис. 3, *b*), что свидетельствует о постепенном увеличении электронной плотности на ядрах ^{119}Sn при переходе от окружения атома олова из атомов серы к окружению, состоящему только из атомов более тяжелого халькогена [31].

Были сделаны попытки обнаружить методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn теллурид четырехвалентного олова в сплавах состава SnTe_2 , SnSTe и SnSeTe [32]: однако мессбауэровские спектры ^{119}Sn всех этих сплавов отвечали двухвалентному олову (соответственно SnTe , SnS и SnSe). Четырехвалентное олово в теллуросодержащей системе удалось стабили-

ровать лишь для стеклообразного сплава $\text{Ge}_{14.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_{85}$ (рис. 2, *b* и табл. 1) [28].

Авторы [33] попытались идентифицировать методом мессбауэровской спектроскопии ^{119}Sn соединения "трехвалентного" олова Sn_2Se_3 [33]. С этой целью были синтезированы сплавы $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ и измерены их мессбауэровские спектры ^{119}Sn , которые представляли собой наложение квадрупольного дублета (его параметры идентичны параметрам спектра SnSe) и синглета (его параметры идентичны параметрам спектра SnSe_2). Доля двухвалентного олова для данного состава не зависела от метода синтеза (температуры сплавления и скорости охлаждения расплава). Из рис. 3, *c*, на котором приведена зависимость доли двухвалентного олова от состава, видно, что экспериментальные точки ложатся на прямую, проведенную в предположении, что в системе $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ нет иных соединений, кроме SnSe и SnSe_2 .

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn сплавов $(\text{SnS})_{1-x}(\text{SnS}_2)_x$ также представляли собой наложение квадрупольного дублета (его параметры близки к параметрам спектра SnS) и синглета (его параметры близки к параметрам спектра SnS_2) [34,35]. На основании этого факта авторы [34] сделали вывод об отсутствии соединений Sn_2S_3 и Sn_3S_4 . Однако согласно [35], доля двухвалентного олова для данного состава зависела от температуры синтеза и скорости охлаждения расплава. Это может означать, что мессбауэровские данные не противоречат существованию соединений Sn_3S_4 и Sn_2S_3 , причем если эти соединения существуют, то олово в их структуре находится как в двух-, так и в четырехвалентном состоянии.

3.2. Халькогениды свинца. Детальная информация о методах получения, структуре и свойствах халькогенидов свинца приведена в [25,26,36]. В системах свинец-халькоген существуют соединения PbS , PbSe и PbTe , имеющие кубическую структуру типа NaCl . Все они представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны 0.41, 0.29 и 0.32 eV при 300 K для PbS , PbSe и PbTe соответственно. При избытке халькогена материал обладает дырочной проводимостью, а при избытке свинца — электронной проводимостью (концентрация носителей может достигать $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Для получения большей концентрации носителей используется легирование халькогенидов свинца либо галогенами (доноры), либо натрием и таллием (акцепторы) (можно получить концентрацию носителей до $n, p \sim 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

Халькогениды свинца образуют между собой твердые растворы $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$ ($0 \leq z \leq 1$), $\text{PbS}_{1-z}\text{Te}_z$ ($0 \leq z \leq 0.1$ и $0.75 \leq z \leq 1$) и $\text{PbSe}_{1-z}\text{Te}_z$ ($0 \leq z \leq 1$), а также твердые растворы с монохалькогенидами олова $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.1$), $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.43$) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) со структурой типа NaCl . Методом АМС ^{119}Sn твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.4$) были изучены авторами [11]: спектры представляли собой одиночные линии (рис. 2 *a*), отвечающие ионам двухвалентного олова, находящимся в кубическом окружении из атомов халькогена.

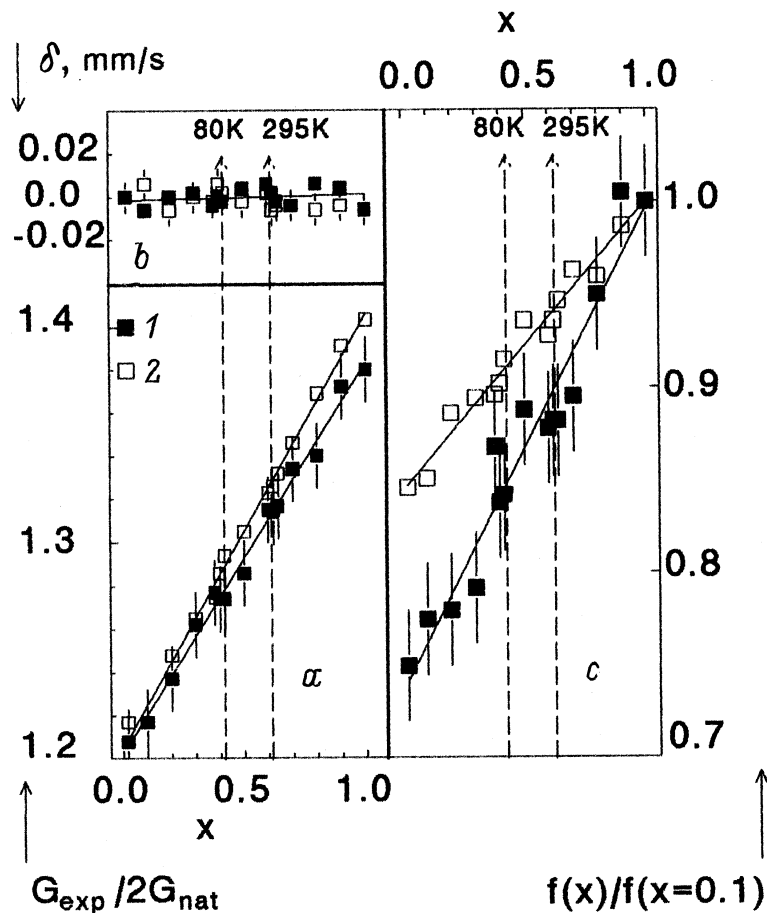


Рис. 4. *a* — зависимости ширин экспериментальных спектров G_{exp} (в единицах удвоенной естественной ширины $2G_{\text{nat}}$) от состава твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [39]; *b* — зависимости изомерного сдвига δ (относительно $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}$ при соответствующих температурах) от состава твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [39]; *c* — зависимости отношения коэффициентов Мессбауэра $f(x)/f(x=1)$ от состава твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [39]. 1 — 295 К, 2 — 80 К. Штриховыми линиями показаны составы, для которых бесщелевое состояние реализуется при 80 и 295 К.

Для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ наблюдается инверсия зон с бесщелевым состоянием при $x = 0.62$ и $x = 0.40$ при температурах 295 и 80 К соответственно. В поисках аномалий свойств этих твердых растворов были проведены их мессбауэровские исследования на изотопе ^{119}Sn [37], в которых были обнаружены особенности на зависимостях квадрупольного расщепления, изомерного сдвига и коэффициента Мессбауэра f от состава в области существования бесщелевого состояния. Эти аномалии интерпретировались в [37] как следствие понижения симметрии окружения атомов олова, изменения концентрации электронов проводимости и усиления электрон-фононного взаимодействия в бесщелевом состоянии. Уменьшение коэффициента Мессбауэра в области существования бесщелевого состояния было обнаружено также и для твердых растворов $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ [38].

Следует подчеркнуть некоторые методические несовершенства работ [37,38]. Во-первых, в качестве источника гамма-квантов использовалась двуокись олова, для которой спектральная линия уширена более чем вдвое, по сравнению с естественной шириной, что, очевидно,

снижает надежность определения величин квадрупольного расщепления и экспериментальной ширины линии. Во-вторых, измерение величин f проводилось путем сопоставления площадей под нормированными спектрами, однако не учитывались эффекты нерезонансного поглощения гамма-квантов атомами свинца и теллура.

Все эти обстоятельства побудили авторов [39] предпринять исследования твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($0 < x < 1$) методом АМС ^{119}Sn с целью обнаружить возможные изменения локальной симметрии катионных и анионных узлов, электронной структуры атомов в них, а также электрон-фононного взаимодействия в области бесщелевого состояния. Все образцы обладали дырочной проводимостью (при 80 К концентрация дырок менялась от 10^{17} cm^{-3} для PbTe до 10^{21} cm^{-3} для SnTe). Определение коэффициента Мессбауэра f проводилось с использованием зависимости

$$G_{\text{exp}} = G_a + G_s + 0.27G_{\text{nat}} \cdot t, \quad (5)$$

где $t = n\sigma_0 f$, n — поверхностная плотность поглотителей по изотопу ^{119}Sn , $\sigma_0 = 1.4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ —

максимальное сечение поглощения в резонансе, G_{exp} — ширина экспериментального спектра, G_a , G_s — ширины спектральных линий поглотителя и источника соответственно, G_{nat} — естественная ширина спектральной линии ^{119}Sn .

Поскольку соотношение (5) справедливо при $(G_{\text{nat}}/G_a)t < 5$, то это условие выполнялось для всех исследованных твердых растворов и всех использованных поглотителей. Существенно, что описанный метод определения f не требует учета фоновых гамма-квантов. Экстраполяция зависимостей (5) к $t = 0$ позволяет также определить ширину экспериментального спектра в пределе бесконечно тонкого поглотителя G_0 . Отметим, что интерес представляет зависимость от состава именно величины G_0 , а не G_{exp} , поскольку последняя весьма чувствительна к выбранной поверхностной плотности поглотителя (например, для поглотителя SnTe с $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($n = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) переход от 295 к 80 К сопровождается увеличением G_{exp} от 0.98 до 1.40 mm/s).

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn всех образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ представляли собой одиночные линии, для которых ширины G_0 близки к удвоенной естественной ширине $2G_{\text{nat}}$ и лишь незначительно увеличиваются с ростом x , достигая максимального значения для теллурида олова (рис. 4, а). Последнее не является неожиданным, так как при возрастании в твердом растворе содержания олова расширяется область гомогенности, что приводит к росту концентрации неконтролируемых структурных дефектов и, следовательно, к увеличению ширины мессбауэровских спектров. Аномальные изменения ширины спектров в области бесщелевого состояния твердого раствора не были обнаружены ни при 80, ни при 295 К (рис. 4, а). Поэтому можно сделать вывод о неизменной локальной симметрии катионных узлов решеток твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ во всей области существования твердых растворов.

Изомерный сдвиг мессбауэровских спектров определяется химической природой атомов в локальном окружении мессбауэровского зонда. Поскольку при изменении состава твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ближайшее окружение атомов олова остается неизменным (шесть атомов теллура в вершинах правильного октаэдра), то не является неожиданным постоянство изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn , который для всех составов в пределах погрешности измерений совпадает с изомерным сдвигом спектра соединения SnTe (рис. 4, б). Не наблюдается аномальных изменений в электронной структуре атомов катионной подрешетки в области существования бесщелевого состояния.

Переход от PbTe к SnTe сопровождается монотонным возрастанием коэффициента Мессбауэра для катионной подрешетки (см. рис. 4, с). Такого поведения f и следовало ожидать, исходя из близости дебаевских температур PbTe (125 К) и SnTe (130 К). Существенно, что и в зависимостях $f(x)$ не наблюдается аномальных изменений для составов вблизи бесщелевого состояния.

Таким образом, следует заключить, что мессбауэровская спектроскопия ^{119}Sn не обнаруживает изменений ни локальной симметрии узлов, ни электронной структуры атомов, ни интенсивности электрон-фононного взаимодействия в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в области существования бесщелевого состояния. Отметим, что к аналогичному выводу пришли авторы [11], которые исследовали методом АМС ^{119}Sn твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$.

В заключение отметим, что смешанные халькогениды свинца и олова типа PbSn_2Se были изучены авторами [40], тогда как фотоструктурные перестроения в монокристаллах $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{S}$ были обнаружены авторами [41].

4. Нейтральное и ионизованное состояния примесных атомов олова в халькогенидах свинца в области низких температур

Олово является изоэлектронной примесью замещения в халькогенидах свинца и оно не должно проявлять электрической активности. Однако, как было показано в [42], при малых концентрациях олово в PbS и PbSe является электрически активной примесью и действует как донор. Именно эта работа инициировала появление ряда публикаций, посвященных исследованию методом мессбауэровской спектроскопии ^{119}Sn состояния примесных атомов олова в халькогенидах свинца. По-видимому, авторы [10] первыми наблюдали эффект перезарядки примесных атомов олова в PbS в зависимости от положения химического потенциала в запрещенной зоне материала. Затем последовало детальное исследование твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_{1-z}\text{Se}_z$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_{1-z}\text{Te}_z$ [11–21]. Ниже приводятся результаты мессбауэровских исследований по идентификации нейтральных и ионизованных состояний примесных атомов олова в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе в области низких температур ($T \leq 295 \text{ K}$).

4.1. Сульфид свинца. Только нейтральное состояние центров олова $[\text{Sn}]^0$ наблюдалось в вырожденных образцах n -типа, когда химический потенциал находится вблизи дна зоны проводимости (заряды центров $[\text{Sn}]$ приводятся относительно заряда катионной подрешетки, т.е. атомов свинца). В качестве таких образцов были выбраны составы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ($x = 0.01$), содержащие сверхстехиометрический свинец (принято считать, что энергетические уровни в кристаллах с избытком свинца лежат на фоне зоны проводимости и поэтому указанные образцы оказались электронными и вырожденными) (см. табл. 2) [13,15,18,20]. Мессбауэровские спектры таких образцов при 80 К представляют собой одиночные линии (см. рис. 5, а и табл. 2) аппаратной ширины, изомерный сдвиг которых соответствует двухвалентному олову Sn^{2+} .

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров примесных атомов ^{119}Sn [11–21]

Состав		Sn^{2+}				Sn^{4+}						Концентрация носителей тока, cm^{-3}	
		δ	G	δ	G	δ	G	δ	G	R	R	80 K	295 K
x	y	80 K	80 K	295 K	295 K	80 K	80 K	295 K	295 K	80 K	295 K	80 K	295 K
$\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$													
0.01	0.00	3.70	0.77	3.65	0.76							$n = 3 \cdot 10^{18}$	$n = 3 \cdot 10^{18}$
0.01	0.02					1.25	0.78	1.23	0.77			$p = 6 \cdot 10^{13}$	$p = 1 \cdot 10^{17}$
0.02	0.02	3.70	0.81	3.60	0.87	1.25	0.83	1.37	0.89	1.08	0.69	$p = 6 \cdot 10^{13}$	$p = 6 \cdot 10^{16}$
0.02	0.02	3.76	0.84	3.68	0.89	1.26	0.83	1.32	0.91	1.1	0.7	$p = 6 \cdot 10^{13}$	$p = 6 \cdot 10^{16*}$
0.01	0.01	3.69	0.80	3.62	0.85	1.24	0.82	1.36	0.86	1.05	0.71	$p = 6 \cdot 10^{13}$	$p = 6 \cdot 10^{16}$
$\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$													
0.01	0.00	3.65	0.77	3.63	0.77							$n = 2 \cdot 10^{18}$	$n = 2 \cdot 10^{18}$
0.005	0.02					1.52	0.76	1.50	0.77			$p = 5 \cdot 10^{19}$	$p = 5 \cdot 10^{19}$
0.01	0.02	3.63	0.85			1.58	0.80			0.16		$p = 3 \cdot 10^{19}$	$p = 3 \cdot 10^{19}$
0.017	0.02	3.53	0.92	3.13	1.56	1.58	1.05	2.05	1.37	1.38	3.52	$p = 3 \cdot 10^{19}$	$p = 3 \cdot 10^{19}$
0.017	0.02	3.60	0.96	3.12	1.62	1.57	1.07	1.98	1.42	1.3	3.2	$p = 3 \cdot 10^{19}$	$p = 3 \cdot 10^{19*}$
0.01	0.01	3.55	0.91	3.12	1.46	1.59	1.05	2.01	1.34	1.25	3.61	$p = 3 \cdot 10^{19}$	$p = 3 \cdot 10^{19}$

Примечание. Погрешности в определении δ и $G \pm 0.02$ mm/s, в определении $R \pm 0.05$. $R = J_n/J_i$, J_n , J_i — площади под спектрами нейтральных и ионизованных центров олова. * — данные для эмиссионных мессбауэровских спектров.

Только ионизованное состояние центров олова должно наблюдаться в компенсированных дырочных образцах, когда химический потенциал находится вблизи верхней валентной зоны. В качестве таких образцов были выбраны составы $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ ($x = 0.01$, $y = 0.02$). Мессбауэровский спектр таких образцов при 80 K представляет собой одиночную линию (рис. 5, *a* и табл. 2) аппаратной ширины, изомерный сдвиг которой соответствует четырехвалентному олову Sn^{4+} [13,15,18,20]. При этом образцы хотя и были *p*-типа, но концентрация дырок в них оказалась значительно ниже концентрации введенных акцепторов [13,18].

Мессбауэровские спектры образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ при 80 K могут быть объяснены, если предположить, что примесные атомы олова замещают атомы свинца в кубической решетке PbS и образуют донорные состояния, энергия ионизации которых соответствует уровню в нижней половине запрещенной зоны. Таким образом, в мессбауэровских спектрах линия двухвалентного олова Sn^{2+} отвечает нейтральным ($[\text{Sn}]^0$), а линия четырехвалентного олова Sn^{4+} — двукратно ионизованным состоянием ($[\text{Sn}]^{2+}$) донорного центра олова в PbS. Меняя соотношение концентраций олова и акцептора в PbS, можно получить в мессбауэровском спектре любое контролируемое соотношение интенсивностей линий Sn^{2+} и Sn^{4+} [20]. В частности, на рис. 5, *a* приведен спектр частично компенсированного образца $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ ($x = 0.01$, $y = 0.01$), который представляет собой суперпозицию двух линий, Sn^{2+} и Sn^{4+} , примерно одинаковой интенсивности.

Олово в PbS является изоэлектронной примесью, поэтому перезарядка такой примеси при изменении положения химического потенциала в запрещенной зоне

сама по себе является аномальным явлением. Дополнительная особенность заключается в том, что изомерные сдвиги соответствуют изменению заряда атомов олова на две единицы. В связи с этим интересна возможность

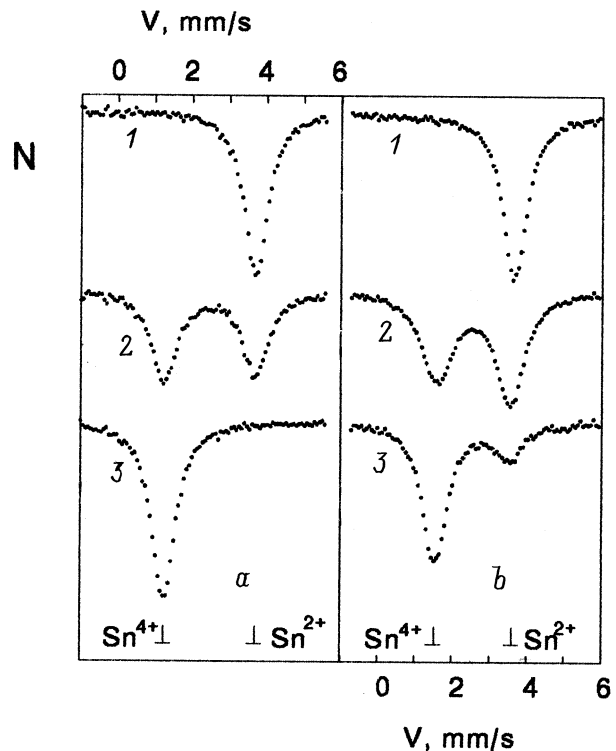


Рис. 5. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ (*a*) и $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$ (*b*) [10]: 1 — $x = 0.01$, $y = 0$; 2 — $x = 0.01$, $y = 0.01$; 3 — $x = 0.01$, $y = 0.02$.

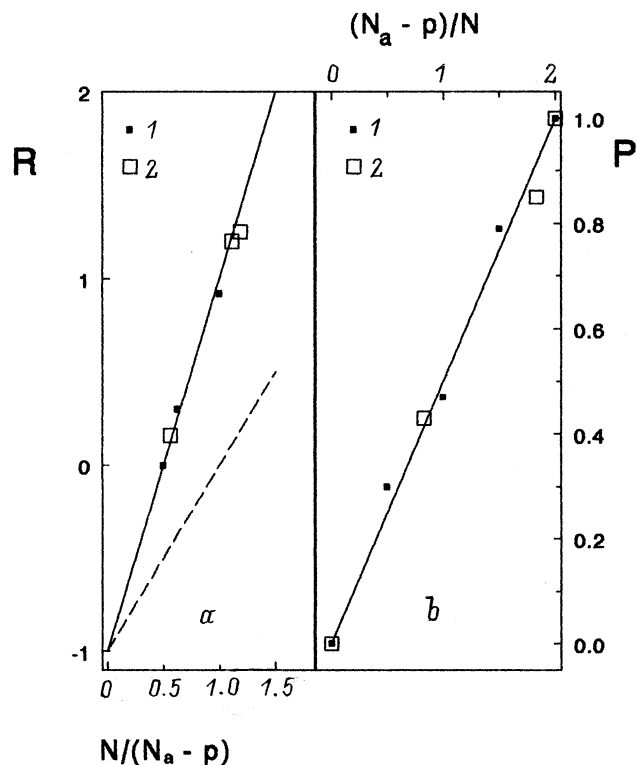


Рис. 6. *a* — зависимость $R = J_n/J_i$ от $N/(N_a - p)$ для PbS:Sn, A (1) и PbSe:Sn, A (2) (здесь J_n, J_i — интенсивности линий, соответствующих нейтральным и ионизованным центрам олова) [18]. Сплошная линия показывает теоретическую зависимость для случая, когда олово является двухэлектронным центром, а штриховая — одноэлектронным центром соответственно. *b* — зависимость $P = N_n/(N_n + N_i)$ от $(N_a - p)/N$ для Pb_{0.99}Sn_{0.01}A_yS (1) и Pb_{0.99}Sn_{0.01}A_ySe (2) (здесь N_n, N_i — концентрация нейтральных и ионизованных центров олова) [20]. При определении из мессбауэровских спектров концентраций центров Sn²⁺ и Sn⁴⁺ отношение коэффициентов Мессбауэра для этих центров принималось равным 0.93 ± 0.01 .

приписать линию в мессбауэровских спектрах, отвечающую ионизованным донорным центрам олова, не четырехвалентному состоянию Sn⁴⁺ (согласно с величиной изомерного сдвига), а трехвалентному состоянию Sn³⁺ (это состояние не наблюдается в соединениях олова, но оно не может быть исключено для примесных атомов). Однако такая интерпретация противоречила бы наблюдающейся зависимости отношения интенсивности линий Sn²⁺ и Sn⁴⁺

$$R = J_n/J_i = f_n N_n / f_i N_i \quad (6)$$

в мессбауэровских спектрах образцов Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS от соотношения концентраций олова N и акцепторов N_a (здесь J_n, J_i — интенсивности линий в мессбауэровских спектрах, отвечающих нейтральным и ионизованным состояниям донорного центра олова, N_n, N_i — концентрации этих центров, f_n, f_i — коэффициенты Мессбауэра для этих центров).

Действительно, выражение для R может быть записано в виде

$$R = k \left\{ [f_n/f_i][N/(N_a - p)] \right\} - f_n/f_i, \quad (7)$$

где $k = 1$, если ионизованный центр олова соответствует Sn³⁺ (уравнение электронейтральности $N_i = N_a - p$) или $k = 2$, если ионизованный центр олова соответствует Sn⁴⁺ (уравнение электронейтральности $2N_i = N_a - p$).

Экспериментальная зависимость R от $N/(N_a - p)$ для твердых растворов Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS показана на рис. 6, *a* [13,18]. Видно, что экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью (7) с $k = 2$ (причем величиной p можно пренебречь, так как $p \ll N_a$). Следовательно, ионизованным донорным центрам олова в PbS отвечает четырехвалентное состояние Sn⁴⁺. Экстраполяция экспериментальной прямой на $N/(N_a - p) = 0$ позволяет определить $f_n/f_i = 0.93 \pm 0.01$.

Таким образом, примесные атомы олова в PbS находятся в регулярных узлах катионной подрешетки и являются двухэлектронными донорами. Отсутствие в мессбауэровских спектрах при 80 К частично компенсированных образцов линии Sn³⁺ указывает на то, что олово образует в PbS двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией, т. е. энергия однократной ионизации этих центров больше чем половина энергии его двукратной ионизации. Наконец, дырочный характер проводимости и отсутствие вырождения для образцов Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS указывает на то, что уровень химического потенциала, связанный с системой донорных уровней олова, находится в нижней половине запрещенной зоны полупроводника (а следовательно, и донорные уровни олова находятся в нижней половине запрещенной зоны).

4.2. Селенид свинца. Только нейтральное состояние донорных центров олова в PbSe наблюдается в вырожденных электронных образцах (легированных избытком свинца). В частности, мессбауэровский спектр образца Pb_{1-x}Sn_xSe ($x = 0.01$) при 80 К представляет собой одиночную линию, изомерный сдвиг которой отвечает двухвалентному олову Sn²⁺ (рис. 5, *b* и табл. 2) [13,15,18]. Этот спектр относится к нейтральным донорным центрам олова [Sn]⁰.

Для компенсированного дырочного образца Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe ($N_a = 2N, x = 0.01, y = 0.02$) экспериментальный спектр при 80 К представляет собой не одиночную линию, соответствующую Sn²⁺, а суперпозицию линий Sn⁴⁺ и Sn²⁺, причем $R = 0.16 \pm 0.05$ (рис. 5, *b* и табл. 2) [13,15,18]. Аналогичным образом спектр частично компенсированного образца Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe ($x = 0.01, y = 0.01$) при 80 К представляет собой суперпозицию двух линий Sn²⁺ и Sn⁴⁺, причем отношение интенсивностей двух линий $R = 1.25 \pm 0.05$ (рис. 5, *b* и табл. 2) [20]. Полностью ионизованные центры олова могут быть получены только в образцах Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe, в которых концентрация акцепторов существенно превышает удвоенную концентрацию доноров [11,20]. В частности,

в мессбауэровском спектре образца с $x = 0.005$, $y = 0.02$ присутствует только линия Sn^{4+} (табл. 2). Такая ситуация объясняется тем, что для PbSe система уровней, связанная с центрами олова, находится на фоне разрешенного спектра валентной зоны. Это приводит к тому, что и химический потенциал, привязанный к частично заполненному уровню олова, также находится в валентной зоне, а концентрация дырок оказывается сравнимой с концентрацией акцепторов. Поэтому для описания зависимостей R от концентраций олова и акцепторов типа (7) в уравнении электронейтральности необходимо учитывать концентрацию дырок.

Как видно из рис. 6, *a*, экспериментальные данные для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$ хорошо описываются зависимостью (7) с $k = 2$ [13,18]. Экстраполяция зависимости (7) на рис. 6, *a* к $N/(N_a - p) = 0$ позволяет определить отношение $f_n/f_i = 0.93 \pm 0.01$, причем это отношение одинаково для PbS и PbSe. Таким образом, для четырехвалентного состояния Sn^{4+} коэффициент Мессбауэра оказывается выше, чем для двухвалентного состояния Sn^{2+} . Этот факт не является неожиданным, так как всегда для соединений четырехвалентного олова величины f больше, чем для одноптипных соединений двухвалентного олова.

4.3. Теллурид свинца. Наряду с оловом в PbTe дополнительно вводилась акцепторная примесь (Na или Tl). Содержание олова в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Te}$ варьировалось в пределах $0.005 < x < 0.03$, дополнительный акцептор вводился в количествах $0 < y < 0.02$. Все образцы обладали дырочной проводимостью с концентрацией дырок $p \sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Оказалось, что при любых соотношениях концентраций олова и акцепторов в мессбауэровских спектрах наблюдается только одна линия, отвечающая двухвалентному олову Sn^{2+} [11]. Это означает, что энергетические уровни олова лежат на фоне состояний валентной зоны глубоко под уровнем химического потенциала, глубже максимально достижимых значений энергии Ферми в PbTe, легированном Tl или Na (т.е. отстоят от вершины валентной зоны в L -точке зоны Бриллюэна более, чем на 0.2 eV).

4.4. Твердые растворы $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$. Как было показано в 4.2 и 4.3, в PbS и PbSe изоэлектронная примесь олова является двухэлектронным донором с отрицательной корреляционной энергией. При переходе от PbS к PbSe энергетические уровни, связанные с центром олова, меняют свое положение относительно вершины валентной зоны: в PbS эти уровни лежат в нижней половине запрещенной зоны, а в PbSe — на фоне валентной зоны. Естественно, возникает вопрос о положении уровней олова в твердых растворах $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$. Для ответа на этот вопрос были исследованы твердые растворы $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}_{1-z}\text{Se}_z$ ($z = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0$), для которых выдерживались одинаковые концентрации олова и акцепторной примеси (натрия, таллия) ($x = y = 0.02$ или $x = y = 0.01$) [16,17,20].

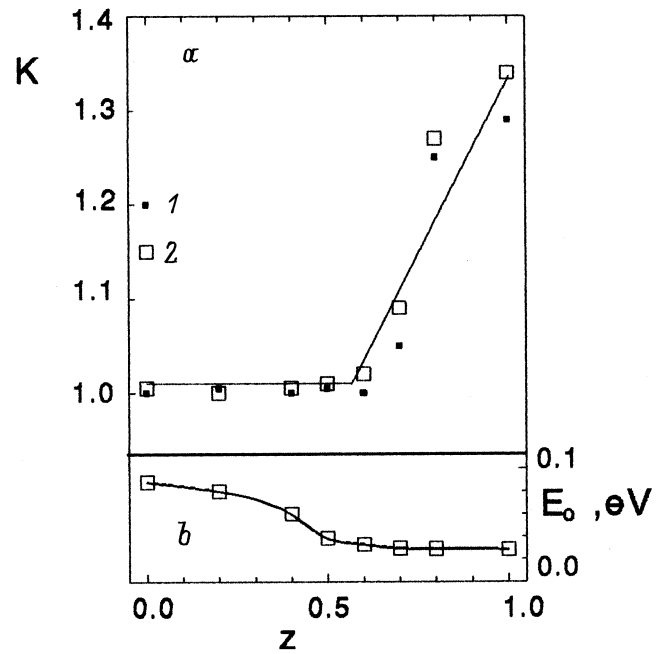


Рис. 7. *a* — зависимость $K = N_n/N_i$ от z для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}_{1-z}\text{Se}_z$; 1 — $x = y = 0.01$, 2 — $x = y = 0.02$ [20]. *b* — зависимость энергии активации электронного обмена между центрами олова E_0 от z для твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_{1-z}\text{Se}_z$ [20].

Все образцы имели дырочную проводимость, причем для составов с $z < 0.6$ концентрация носителей тока зависела от температуры, а составы с $z > 0.7$ были вырожденными. Для выбранного соотношения концентраций олова и акцепторов можно было ожидать в мессбауэровских спектрах две линии (Sn^{2+} и Sn^{4+}) одинаковой интенсивности. Однако оказалось, что для всех составов $R \neq 1.00$. Может быть две причины отклонения R от значения 1.00: во-первых, различие величин f_n и f_i и, во-вторых, существенная концентрация дырок, если уровни олова лежат на фоне валентной зоны. Если использовать определенное выше отношение $f_n/f_i = 0.93$, то для твердых растворов $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$ можно определить величину $K = N_n/N_i$. Как видно из рис. 7, *a*, для $z < 0.6$ имеем $K = 1.00 \pm 0.01$, т.е. для твердых растворов с $z < 0.6$ уровни олова лежат в нижней половине запрещенной зоны. Для $z > 0.7$ имеем $K > 1.0$ (рис. 7, *a*), т.е. для твердых растворов с $z > 0.7$ уровни олова лежат на фоне валентной зоны. Таким образом, мессбауэровская спектроскопия позволяет качественно устанавливать положение энергетических уровней, образуемых примесными атомами олова в твердых растворах $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$.

4.5. Твердые растворы $\text{PbS}_{1-z}\text{Te}_z$. В $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ никаких проявлений примесных состояний олова в образцах как n -, так и p -типа не наблюдается. Если предположить их существование, то они должны быть расположены глубоко в валентной зоне (значитель-

но ниже предельно достижимой с помощью легирования акцепторными примесями энергии Ферми). В твердых растворах $PbS_{1-z}Te_z$ можно ожидать их смещения в окрестности уровня химического потенциала. Для фиксации положения химического потенциала наряду с оловом вводилась примесь Tl, создающая относительно узкую полосу частично заполненных резонансных состояний в валентной зоне, энергетическое положение которой слабо зависит от z во всем диапазоне составов твердых растворов.

Оказалось, что в мессбауэровских спектрах твердых растворов с содержанием серы $1-z > 0.15$ наблюдаются две линии, соответствующие двух и четырехвалентному олову (например, мессбауэровский спектр образца $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS_{0.2}Te_{0.8}$ ($x = 0.01$, $y = 0.02$) представляет собой суперпозицию линий Sn^{2+} и Sn^{4+} , причем для Sn^{2+} $\delta = 3.67 \pm 0.02$ mm/s, для Sn^{4+} $\delta = 1.58 \pm 0.02$ mm/s и $R = 0.67 \pm 0.05$ [21]. Таким образом, увеличивая содержание PbS в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xS_{1-z}Te_z$, удается "поднять" из глубины валентной зоны примесные состояния олова к уровню химического потенциала и наблюдать эффекты, связанные с изменением зарядового состояния олова.

4.6. Модель двухэлектронного центра олова в халькогенидах свинца. Обнаружение методом мессбауэровской спектроскопии зависимости зарядового состояния примесных атомов олова в халькогенидах свинца от положения химического потенциала стимулировало интенсивные исследования указанных материалов методами измерения электропроводности, эффекта Холла, термоэдс и оптического поглощения [43–53].

Так, авторы [43,44] из данных по эффекту Холла определили энергию двухэлектронных примесных состояний олова в $Pb_{1-x}Sn_xS$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в области малых x . В $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с $x = 0.02$ донорные состояния олова лежат в валентной зоне (при $T = 0$ K на расстоянии 0.17 eV от ее вершины) и с ростом температуры они поднимаются вверх со скоростью $-1.6 \cdot 10^{-4}$ eV/K. При высоких температурах примесный уровень выполняет функцию акцептора. Такое поведение олова интерпретируется в рамках модели, согласно которой примесные атомы в разных зарядовых состояниях при низких температурах занимают неэквивалентные положения в решетке и вследствие этого им соответствуют различные энергии [44]. С ростом температуры неэквивалентность разнозарядовых атомов уменьшается и при некоторой температуре (зависящей от состава) исчезает.

Энергетический спектр дефектов в кристаллах $Pb_{1-x}Sn_xSe$: На детально изучен с помощью измерений эффекта Зеебека, эффекта Холла [48,50,52] и оптического поглощения [45,47,53]. Попытки объяснения в рамках одноуровневой модели температурных зависимостей электропроводности, термоэдс и коэффициента Холла твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$ ($A = Na, Tl$) не были успешными. Согласно представлениям, развитым в [52], донорная активность проявляется оловом только

в области низких температур (например, для случая PbSe при $T < 200$ K), тогда как при повышении температуры олово начинает выполнять функции акцептора. Очевидно, это может реализоваться, если в области низких температур нейтральные (Sn^{2+}) и ионизованные (Sn^{4+}) центры олова в решетке PbSe находятся в разных положениях: например, ион Sn^{4+} может сильно деформировать свое ближайшее окружение и образовывать ассоциаты с вакансиями или ионизованными акцепторами [52]. При повышении температуры устойчивость такого деформированного локального окружения ионов Sn^{4+} понижается и растет тенденция к образованию ионов Sn^{2+} . При некоторой критической температуре (согласно [52], для PbSe при $T > 200$ K) неэквивалентность положений Sn^{2+} и Sn^{4+} исчезает и это облегчает процесс локализации электронов на центрах Sn^{4+} с переходом их в состояние Sn^{2+} . Существенным недостатком представлений, развитых в [52], является отсутствие доказательств существования таких ассоциатов не только в мессбауэровских спектрах, но и в спектрах оптического поглощения твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ и $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$ [49,53].

Авторы [21] на основе мессбауэровских исследований [10–20] предложили модель, позволяющую описать изовалентную (изоэлектронную) примесь олова в халькогенидах свинца (PbS, PbSe) и твердых растворах на их основе ($PbS_{1-z}Se_z$) как двухэлектронный донор с отрицательной корреляционной энергией. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn при 80 K твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ для составов с содержанием акцептора $0 < y < 2x$ интерпретировались как наложение двух линий, изомерные сдвиги которых отвечают Sn^{2+} и Sn^{4+} , причем доля центров Sn^{4+} $P = N_i / (N_n + N_i)$ (здесь N_n и N_i — концентрации центров Sn^{2+} и Sn^{4+} соответственно) прямо пропорциональна концентрации акцепторов, а коэффициент пропорциональности равен 2 (рис. 6, b). Таким образом, олово в PbS является двухэлектронным донором: ионы Sn^{2+} и Sn^{4+} отвечают нейтральному $[Sn]^0$ и двукратно ионизованному $[Sn]^{2+}$ центрам олова. Уравнение электронейтральности имеет вид

$$2N_i = N_a - p, \quad (8)$$

причем концентрацией дырок p можно пренебречь, так как при 80 K $N \gg p$. Поскольку образцы с $0 < y < 2x$ были дырочными, а концентрация дырок зависела от температуры, то, следовательно, химический потенциал μ , связанный с частично ионизованным донорным уровнем олова, находится в нижней половине запрещенной зоны. Такая картина поведения олова согласуется с данными по температурным зависимостям электропроводности, термоэдс и коэффициента Холла для твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ [44].

Распределение плотности состояний в зависимости от степени компенсации для твердого раствора $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ приведено на рис. 8 и 9 для $U > 0$ и $U < 0$. На этих же рисунках приведены ожидаемые

формы мессбауэровских спектров ^{119}Sn . Сравнение экспериментальных (рис. 5, *a*) и теоретических (рис. 8, 9) мессбауэровских спектров однозначно свидетельствует в пользу того, что для двухэлектронных центров олова в PbS корреляционная энергия $U < 0$.

Ситуация существенным образом не изменяется и для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$: для частично компенсированных образцов ($0 < y < 2x$) мессбауэровские спектры ^{119}Sn при 80 К представляют собой наложение линий Sn^{2+} и Sn^{4+} (рис. 5, *b*), однако доля центров Sn^{4+} пропорциональна $[N_a - p]$ (рис. 6, *b*). Это объясняется тем, что в PbSe химический потенциал, связанный с частично ионизованным донорным уровнем олова, находится ниже вершины валентной зоны (образцы с $0 < y < 2x$ были дырочными и вырожденными, и в уравнении электронейтральности (8) следует учитывать концентрацию дырок, которая сравнима с концентрацией олова).

Таким образом, в PbSe параметр $U < 0$ и центры олова являются двухэлектронными. Однако энергетиче-

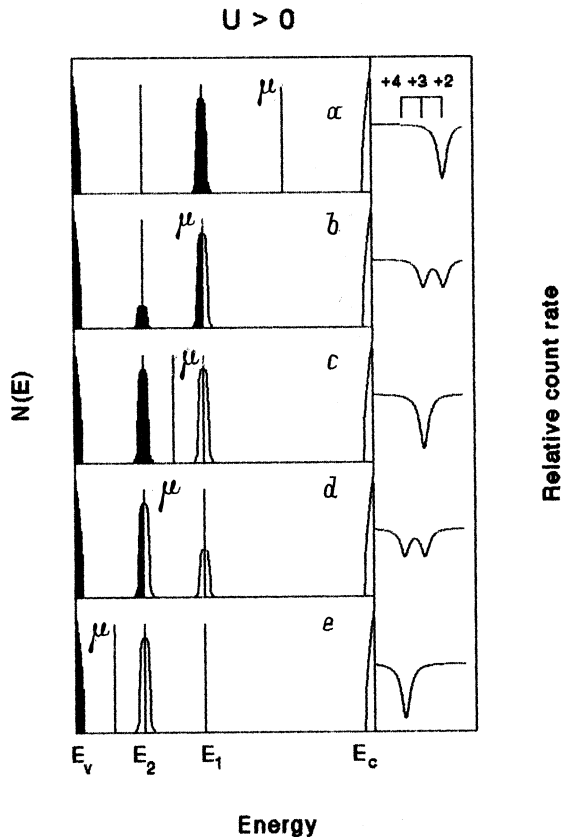


Рис. 8. Плотность состояний для случая $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ ($U > 0$): $N_a = 0$ (*a*), $0.5N$ (*b*), N (*c*), $1.5N$ (*d*) и $2N$ (*e*) [20]. Темные и светлые области полосы E_1 соответствуют нейтральным $[\text{Sn}]^0$ (Sn^{2+}) и однократно ионизованным $[\text{Sn}]^+$ (Sn^{3+}) центрам олова. Темные и светлые области полосы E_2 соответствуют однократно ионизованным и двукратно ионизованным $[\text{Sn}]^{2+}$ (Sn^{4+}) центрам олова. Справа представлены ожидаемые формы мессбауэровских спектров ^{119}Sn (сверху для них показаны положения спектров, отвечающих ионам Sn^{4+} , Sn^{3+} и Sn^{2+}).

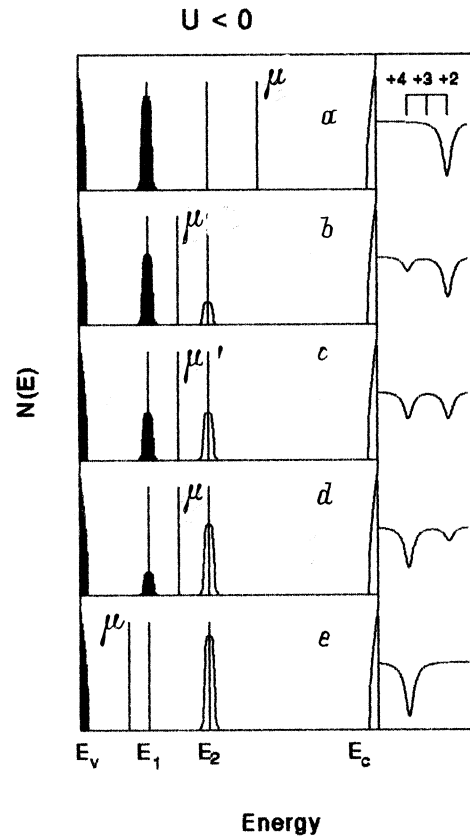


Рис. 9. Плотность состояний для случая $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ ($U < 0$): $N_a = 0$ (*a*), $0.5N$ (*b*), N (*c*), $1.5N$ (*d*) и $2N$ (*e*) [20]. Темная область полосы E_1 отвечает нейтральным $[\text{Sn}]^0$ (Sn^{2+}) центрам олова, а светлая область полосы E_2 — двукратно ионизованным $[\text{Sn}]^0$ (Sn^{4+}) центрам олова. Справа представлены ожидаемые формы мессбауэровских спектров ^{119}Sn (сверху для них показаны положения спектров, отвечающих ионам Sn^{4+} , Sn^{3+} и Sn^{2+}).

ские уровни, связанные с оловом, находятся на фоне разрешенного спектра валентной зоны. Отметим, что этот вывод согласуется в данными по температурным зависимостям электропроводности, термоэдс и коэффициента Холла для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$ [44,52]. На рис. 10 представлено распределение плотности состояний для частично компенсированного $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$.

Существенно, что для образцов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$, содержащих только одно состояние олова (Sn^{2+} для $y = 0$ и Sn^{4+} для $y > 2x$ (рис. 5)) ширина мессбауэровских спектров близка к аппаратурной ширине ($0.77 \pm 0.02 \text{ mm/s}$) и не зависит ни от состава твердого раствора, ни от температуры измерения (80–295 К) [17,20]. Близость ширины экспериментальных спектров твердых растворов к аппаратурной ширине исключает возможность разложения спектров на квадрупольные дублеты. Иными словами, специально предпринятые с помощью мессбауэровской спектроскопии поиски отличий в симметрии локального окружения центров Sn^{2+} и Sn^{4+} дали отрицательный результат. Олово в

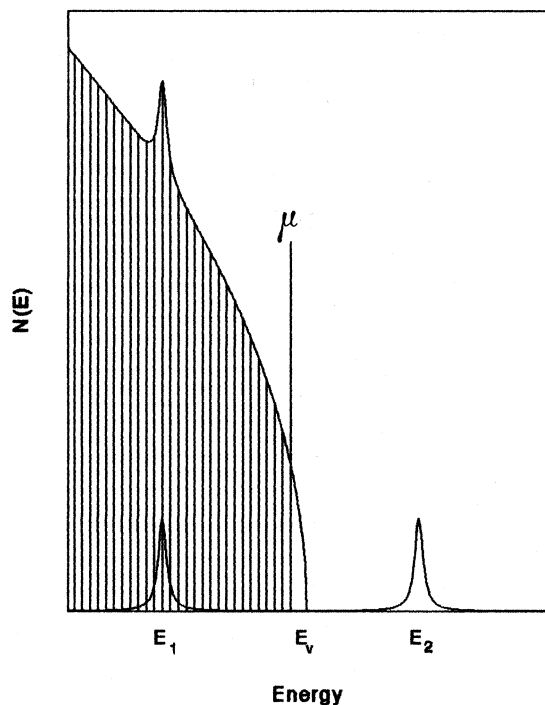


Рис. 10. Плотность состояний электронов для $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$ ($U < 0$) при $x = y$ [20]. Пояснения даны в подписи к рис. 9.

обоих случаях находится в центре правильного октаэдра из атомов халькогена, и это окружение не зависит ни от состава твердого раствора, ни от температуры. Различного рода ассоциаты центров Sn^{4+} с дефектами решетки и ионизованными акцепторами обнаруживаются только для не полностью гомогенизированных материалов, но и в этом случае их доля не превышает 0.1 от общей концентрации олова [15].

5. Двухэлектронный обмен между нейтральными и ионизованными донорными центрами олова в халькогенидах свинца

В предыдущем разделе было продемонстрировано, что мессбауэровская спектроскопия является эффективным методом идентификации зарядового состояния примесных атомов в полупроводниках. Однако мессбауэровская спектроскопия открывает также возможности исследования процессов электронного обмена между нейтральными и ионизованными примесными центрами в частично компенсированном материале (когда химический потенциал стабилизируется в энергетической полосе, образованной примесными атомами) [54]. Впервые такие исследования для случая примесных атомов олова в селениде свинца были проведены авторами [12], а затем последовала серия работ по аналогичным исследованиям [13–21]. В настоящем разделе излагаются основные экспериментальные результаты и их интерпретация для

случая двухэлектронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе.

5.1. Селенид свинца. Для изучения электронного обмена между центрами олова были выбраны твердые растворы $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$, содержащие примерно равные концентрации центров Sn^{2+} и Sn^{4+} [13–15,19] ($x = 0.017$, $y = 0.02$ на рис. 11). Из-за электронного обмена между Sn^{2+} и Sn^{4+} каждый центр олова часть времени пребывает в нейтральном (τ_n), а часть времени — в ионизованном (τ_i) состояниях. Если время жизни центров олова в каждом из этих состояний много больше времени жизни мессбауэровского уровня ядра ^{119}Sn ($\tau_0 = 20$ ns), то мессбауэровский спектр будет представлять собой суперпозицию спектров $[Sn]^0$ и $[Sn]^{2+}$, причем отношение площадей под соответствующими линиями (J_n и J_i) определяется как

$$R = J_n/J_i = f_n\tau_n/f_i\tau_i. \quad (9)$$

Если же величины τ_n и τ_i становятся меньше τ_0 , то линии $[Sn]^{2+}$ и $[Sn]^0$ в мессбауэровском спектре должны сближаться и в пределе быстрого электронного обмена ($\tau_n, \tau_i \ll \tau_0$) в спектре будет наблюдаться одиночная линия, соответствующая "усредненному" состоянию центра олова с изомерным сдвигом

$$\delta = (\delta_i + R\delta_n)/(R + 1). \quad (10)$$

Как видно из рис. 11, мессбауэровские спектры упомянутого выше образца при 80 и 295 К представляют собой суперпозиции двух одиночных линий, отвечающих Sn^{2+}

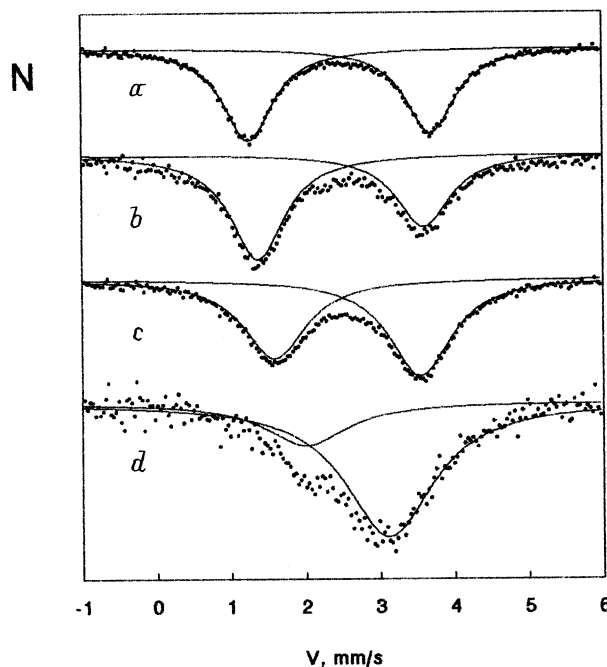


Рис. 11. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S$ (a, b) и $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se$ (c, d) при 80 (a, c) и 295 К (b, d) [20].

и Sn^{4+} , но изомерные сдвиги этих линий существенно зависят от температуры (табл. 2). При 80 К изомерные сдвиги линий Sn^{2+} и Sn^{4+} для данного образца близки к изомерным сдвигам описанным выше центрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$, хотя и наблюдается незначительное сближение линий Sn^{2+} и Sn^{4+} . Это свидетельствует о том, что при 80 К в PbSe реализуется ситуация медленного электронного обмена между центрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ ($\tau_n, \tau_i > \tau_0$). Повышение температуры сопровождается резким сближением линий Sn^{2+} и Sn^{4+} : этот факт однозначно указывает на протекание электронного обмена между состояниями $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$, причем характерное время обмена между состояниями оказывается порядка τ_0 , поскольку в спектре наблюдается не одна линия "усредненного" состояния, а сохраняются отдельные линии Sn^{2+} и Sn^{4+} . Подчеркнем, что для центров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ изомерные сдвиги слабо зависят от температуры и поэтому наблюдавшееся для спектра указанного выше образца сближение линий при повышении температуры нельзя объяснить температурной зависимостью изомерного сдвига каждого из состояний $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$. Наконец, отметим, что обнаруженный электронный обмен между центрами $[\text{Sn}]^{2+}$ и $[\text{Sn}]^0$ в PbSe отражает перенос одновременно двух электронов поскольку, как видно из экспериментальных мессбауэровских спектров, указанный обмен не приводит к появлению однократно ионизованного центра $[\text{Sn}]^+$ (он соответствовал бы трехвалентному олову Sn^{3+}).

В принципе возможны два механизма электронного обмена между центрами олова: туннельный перенос электронов непосредственно между ионами олова и обмен между центрами олова с использованием состояний валентной зоны. Скорость электронного обмена в первом случае должна зависеть от концентрации олова. Для обнаружения этого эффекта был приготовлен образец состава $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$ с $x = 0.01$ и $y = 0.01$. Оказалось, что для него ширина и положение линий мессбауэровских спектров Sn^{2+} и Sn^{4+} совпадает с параметрами соответствующих спектров, полученными для образца с $x = 0.017$, $y = 0.02$ (табл. 2) [13,15]. Следовательно, частота электронного обмена практически не зависит от концентрации олова и можно пренебречь обменом непосредственно между центрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$.

Отметим, что уровни олова в PbSe имеют энергии, соответствующие состояниям валентной зоны, но температурная зависимость частоты обмена ν указывает на необходимость затрат энергии для перехода электронов между локализованными состояниями центров олова и делокализованными состояниями валентной зоны, что эквивалентно существованию энергетического барьера между ними.

Структура мессбауэровских спектров ^{119}Sn при наличии в образце соизмеримых концентраций нейтральных и ионизованных центров олова зависит как от частоты электронного обмена ν между центрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$, так и от использованного варианта мессбауэровской спектроскопии.

1) Если время электронного обмена между $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ $\tau = 1/\nu$ много меньше времени жизни мессбауэровского уровня ^{119}Sn ($\tau_0 \sim 10^{-8}$ s), то в абсорбционном и эмиссионном мессбауэровских спектрах будет наблюдаться одна линия с изомерным сдвигом, описываемым соотношением (10).

2) Если $\tau \gg \tau_0$, то в абсорбционном мессбауэровском спектре будут наблюдаться две линии, отвечающие $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ с отношением интенсивностей, близким к R . Однако в эмиссионном мессбауэровском спектре должна сохраниться лишь одна линия, отвечающая $[\text{Sn}]^{2+}$. Это объясняется тем, что конвертированный изомерный переход 65 keV в ^{119m}Sn , который предшествует мессбауэровскому переходу и сопровождается оже-процессом, приводит к возникновению высокозарядных ионов олова. Эти ионы за время, много меньшее времени жизни мессбауэровского уровня ^{119m}Sn τ_0 , переходят в состояние Sn^{4+} . Поскольку при 80 К для образца $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$ ($x = 0.017$, $y = 0.02$) время установления равновесия τ между состояниями $[\text{Sn}]^{2+}$ и $[\text{Sn}]^0$ много больше τ_0 , то в эмиссионном мессбауэровском спектре образца указанного состава при 80 К должна наблюдаться только линия Sn^{4+} . При 295 К $\tau \sim \tau_0$ и в эмиссионном мессбауэровском спектре должны наблюдаться обе линии ($[\text{Sn}]^{2+}$ и $[\text{Sn}]^0$), однако интенсивность линии $[\text{Sn}]^0$ будет существенно меньше, чем в абсорбционном спектре образца того же состава.

Для проверки этих выводов был синтезирован образец состава $x = 0.017$, $y = 0.02$, меченный радиоактивным изотопом ^{119m}Sn , и затем измерены его эмиссионные мессбауэровские спектры при 80 и 295 К [15,19]. Структура эмиссионных мессбауэровских спектров оказалась близкой к структуре абсорбционных, а обработка спектров показала, как видно из табл. 2, близость их параметров.

Может быть две причины аномального поведения эмиссионных мессбауэровских спектров: различие в локальном окружении центров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ и наличие особого механизма установления равновесия между центрами олова, действующего для случая первоначально ионизованных атомов олова. Естественной причиной различия в локальном окружении центров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ может быть образование ассоциатов ионов Sn^{4+} с ионизованными акцепторами. Была сделана попытка обнаружить существование таких ассоциатов путем измерения ширины спектральной линии ^{119}Sn для образцов с $x = 0.01$, $y = 0$ (в них присутствуют только центры $[\text{Sn}]^0$) и с $x = 0.005$, $y = 0.02$ (в них присутствуют только центры $[\text{Sn}]^{2+}$): наличие указанных ассоциатов должно приводить к уширению спектра по крайней мере второго образца. Однако, как видно из табл. 2, для обоих спектров ширина линии оказалась одинаковой и равной аппаратурной ширине. Следовательно, наиболее вероятным представляется существование особого механизма установления равновесия между центрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$, образовавшихся в результате процесса нейтрализации высокозарядных ионов олова [20].

5.2. Сульфид свинца. Для изучения процесса электронного обмена между центрами олова в PbS был выбран образец состава $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ ($x = 0.02$, $y = 0.02$) [13–15,19]. Как видно из рис. 11 и табл. 2, в спектре этого образца при 80 и 295 К наблюдались только линии Sn^{2+} и Sn^{4+} , изомерные сдвиги которых практически совпадают с изомерными сдвигами рассмотренных выше центров $[Sn]^0$ и $[Sn]^{2+}$ и наблюдается лишь незначительное сближение этих линий. Сближение линий не зависит от концентрации примесных атомов олова (табл. 2). Иными словами, в PbS процесс электронного обмена между центрами $[Sn]^0$ и $[Sn]^{2+}$ протекает значительно более медленно, чем в PbSe. Для объяснения этого явления следует иметь в виду, что скорость электронного обмена контролируется состояниями в валентной зоне и, очевидно, в PbSe этот процесс облегчается за счет того, что уровни $5s$ -электронов олова располагаются в валентной зоне. Наконец, если один из этапов перезарядки центров олова связан с захватом дырки, то наиболее благоприятные условия для обмена реализуются в PbSe, поскольку для этого материала концентрация дырок значительно выше, чем для PbS.

В заключение отметим, что в эмиссионных мессбауэровских спектрах ^{119}Sn образца $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ ($x = 0.02$, $y = 0.02$) наблюдаются те же особенности, что и в аналогичных спектрах образца $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$ ($x = 0.017$, $y = 0.02$) (табл. 2), и их объяснение может быть дано в рамках уже обсужденной модели [15,19].

5.3. Твердые растворы $PbS_{1-z}Se_z$. Для твердых растворов, содержащих одновременно центры Sn^{2+} и Sn^{4+} , ширины спектров, а также изомерные сдвиги линий Sn^{2+} и Sn^{4+} зависят от температуры измерения спектров. Такие зависимости были изучены для твердых растворов $PbS_{1-z}Se_z$, содержащих одинаковые концентрации олова и акцептора ($Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_{1-z}Se_z$, $0 < z < 1$) [16,17,20]. Для всех образцов повышение температуры от 80 до 295 К сопровождалось сближением линий Sn^{2+} и Sn^{4+} , причем, как видно из рис. 12, это сближение тем больше, чем больше z . Одновременно с этим наблюдается возрастание ширины линий Sn^{2+} и Sn^{4+} (рис. 12).

Отметим, что такие температурные зависимости изомерных сдвигов и ширины линий характерны для случая электронного обмена между двумя зарядовыми состояниями мессбауэровского атома, когда время жизни каждого из состояний сравнимо с временем жизни мессбауэровского уровня (для ^{119}Sn это время порядка 20 ns). В интервале температур 80–295 К были проведены измерения частоты электронного обмена между состояниями Sn^{2+} и Sn^{4+} в твердых растворах $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_{1-z}Se_z$, на рис. 7, *b* представлена зависимость энергии активации процесса E_0 от z [17,20]. Видно, что с ростом содержания селена z в твердом растворе величина E_0 вначале монотонно уменьшается, достигая при $z = 0.7$ предельного значения 0.029 eV, и затем в пределах погрешности измерений остается постоянной. Сопоставление зависимостей $P(z)$ и $E_0(z)$

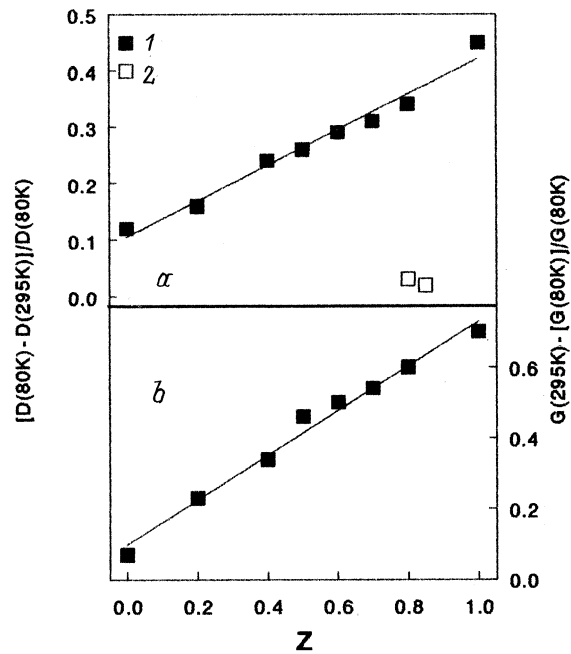


Рис. 12. Зависимости от z относительного изменения расстояния между линиями Sn^{2+} и Sn^{4+} (*a*) и ширины этих линий (*b*) при повышении температуры от 80 до 295 К для твердых растворов $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_{1-z}Se_z$ (1) и $Pb_{0.95}Sn_{0.03}Tl_{0.02}S_{0.2}Te_{0.8}$ (2) [20]. Здесь D (80 К), D (295 К) — расстояние (в мм/с) между линиями Sn^{2+} и Sn^{4+} при 80 и 295 К соответственно; G (80 К), G (295 К) — ширина (в мм/с) спектра Sn^{2+} при 80 и 295 К соответственно.

(рис. 7, *b*) позволяет сделать вывод, что достижение предельного значения E_0 наблюдается при тех же значениях z , при которых химический потенциал входит в валентную зону.

Возможны два механизма электронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} : туннельный перенос электронов непосредственно между ионами олова и перенос электронов с использованием состояний валентной зоны. Частота электронного обмена в рамках первой модели должна зависеть от концентрации примесных атомов олова и не зависеть от температуры. Поскольку не наблюдается зависимости скорости сближения линий Sn^{2+} и Sn^{4+} в мессбауэровских спектрах $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$ от концентрации олова ($0.01 < x < 0.05$) и одновременно скорость сближения зависит от температуры, то можно пренебречь обменом непосредственно между центрами олова [16,17,20].

Рассмотрение плотности состояний на рис. 9 и 10 показывает, что для $z < 0.7$, когда донорные состояния олова лежат в запрещенной зоне, энергия активации процесса электронного обмена есть

$$E_0 = (\mu - E_v) + |U/2|, \quad (11)$$

и уменьшение E_0 с ростом z в этой области составов свидетельствует об уменьшении энергетического зазора между химическим потенциалом μ и вершиной валентной зоны E_v . Для $z > 0.7$, когда донорные состояния

олова лежат на фоне валентной зоны, энергия активации есть $E_0 = |U/2|$, что позволяет экспериментально определить корреляционную энергию для центров олова в $PbS_{1-z}Se_z$ ($z > 0.7$), равную -0.058 ± 0.005 eV.

5.4. Твердые растворы $PbS_{1-z}Te_z$. Для твердых растворов $PbS_{1-z}Te_z$, содержащих одновременно нейтральные и ионизованные центры олова, изомерные сдвиги линий Sn^{2+} и Sn^{4+} зависят от температуры значительно слабее, чем это наблюдалось для твердых растворов $PbS_{1-z}Se_z$ (рис. 12) [21]. Оценка величины энергии активации процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова в $PbS_{1-z}Te_z$ дает значение $E_0 > 0.1$ eV, т.е. для энергии Хаббарда имеем $|U| > 0.2$ eV. Эта величина существенно превышает значение $|U| = 0.06$ eV, полученное для аналогичных центров в твердых растворах $PbS_{1-z}Se_z$.

Сравнение полученных оценок для энергии Хаббарда позволяет сделать некоторые выводы о ее природе, т.е. о происхождении выигрыша в энергии при отрыве от центра олова второго электрона по сравнению с первым. Во-первых, этот выигрыш вряд ли связан с делокализованными состояниями валентной зоны, так как для твердых растворов $PbS_{1-z}Se_z$ зависимость E_0 от z исчезает при перемещении уровней олова в валентную зону. Это означает, что делокализованные состояния валентной зоны и электронные состояния атомов олова разделены в пространстве, а энергия Хаббарда определяется ближайшим окружением последних. Во-вторых, имеет место зависимость энергии Хаббарда от химической природы ионов халькогена в окружении атомов олова. В тех областях составов, в которых проводилась оценка энергии Хаббарда, этими ионами являются Se^{2-} для $PbS_{1-z}Se_z$ и Te^{2-} для $PbS_{1-z}Te_z$. Наиболее вероятной причиной возникновения отрицательной энергии Хаббарда может быть смещение ионов лигандов к центральному иону (т.е. ионов Se^{2-} или Te^{2-} к иону Sn^{4+}) после отрыва второго электрона. Однако этот эффект должен давать больший выигрыш в энергии для лигандов меньшего размера (т.е. для Se^{2-} по сравнению с Te^{2-}). Обнаруженное соотношение энергий Хаббарда говорит о другом источнике их возникновения. Таким источником может быть, например, увеличение ковалентного вклада в энергию связи олово-халькоген при ионизации олова.

5.5. Быстрый двухэлектронный обмен между центрами олова в твердых растворах $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$. Конечно, является желательным расширением температурного интервала измерений мессбауэровских спектров и достижения температуры, при которой реализуется быстрый электронный обмен ($\tau \ll \tau_0$). Однако повышение температуры сопровождается не только увеличением скорости обмена, но и резким возрастанием отношения площадей под спектрами Sn^{2+} и Sn^{4+} (для состава $Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Pb_{0.01}Se$, например, $R = 1.25 \pm 0.02$ при 80 K и $R = 3.61 \pm 0.05$ при 295 K), что связано с возрастанием глубины залегания в валентной зоне энергетических уровней, связанных с центрами олова. С одной стороны, это должно привести

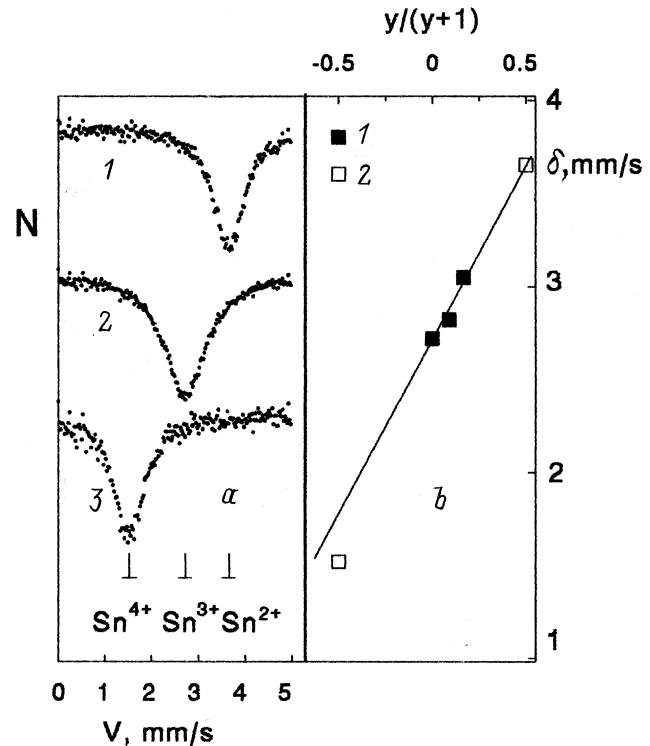


Рис. 13. *a* — мессбауэровские спектры ^{119}Sn твердых растворов $Pb_{0.99}Sn_{0.01}Se$ (1), $AgSnSe_2$ (2) и $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Pb_{0.01}Se$ (3) [56]. Показаны изомерные сдвиги мессбауэровских спектров, соответствующих Sn^{2+} , Sn^{3+} и Sn^{4+} . *b* — зависимости изомерного сдвига δ мессбауэровских спектров ^{119}Sn твердых растворов $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ от параметра состава $y/(1+y)$: 1 — $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$, 2 — примесные атомы олова в $PbSe$ [56].

к завышению значения E_0 (см., например, [55], где температурный интервал измерений E_0 расширен до 373 K и, вследствие этого получено завышенное значение E_0), а с другой стороны, препятствовать наблюдению "усредненного" спектра.

Тем не менее "трехвалентное" олово, появляющееся в результате быстрого двухэлектронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} , было обнаружено в твердых растворах селенидов серебра и олова $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$, имеющих структуру типа NaCl [56]. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn твердых растворов $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ представляют собой одиночные линии, характерные для кубического окружения атомов олова, а изомерные сдвиги спектров возрастают с ростом y . В тройном соединении $AgSnSe_2$ олово формально трехвалентно, а его мессбауэровский спектр (спектр 2 на рис. 13, *a*) отвечает единственному состоянию олова, причем изомерный сдвиг этого спектра является промежуточным между изомерными сдвигами соединений двух- и четырехвалентного олова. В твердых растворах $Ag_{1-y}Sn_{1+y}Se_2$ изменение y в пределах от 0 до 0.2 сохраняет единственное состояние олова, но сдвигает спектры в сторону спектров Sn^{2+} . Низкое значение парамагнитной восприимчивости указанных твердых рас-

творов ($\chi \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$) исключает образование парамагнитных ионов Sn^{3+} , и поэтому была предложена ионная модель, объясняющая свойства $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$. Эта модель предполагает наличие ионов Sn^{2+} и Sn^{4+} в узлах олова: $[\text{Ag}^+]_{1-y}[\text{Sn}^{2+}]_{(1+3y)/2}[\text{Sn}^{4+}]_{(1-y)/2}[\text{Se}^{2-}]_2$, а наблюдаемые в спектрах одиночные линии отвечают состояниям, возникающим в результате быстрого электронного обмена между Sn^{2+} и Sn^{4+} . Изомерный сдвиг таких линий должен составлять

$$\begin{aligned} \delta &= \delta(\text{Sn}^{2+})(1 + 3y)/2(1 + y) + \delta(\text{Sn}^{4+})(1 - y)/2(1 + y) \\ &= [\delta(\text{Sn}^{2+}) + \delta(\text{Sn}^{4+})]/2 \\ &\quad + [\delta(\text{Sn}^{2+}) - \delta(\text{Sn}^{4+})]y/(1 + y), \end{aligned} \quad (12)$$

где $\delta(\text{Sn}^{2+})$ и $\delta(\text{Sn}^{4+})$ — изомерные сдвиги предполагаемых состояний Sn^{2+} и Sn^{4+} в $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$. Для их оценки были использованы изомерные сдвиги спектров примесных ионов Sn^{2+} и Sn^{4+} в PbSe (3.65 и 1.52 mm/s соответственно спектры 1 и 3 на рис. 13, а). Примесные состояния олова в PbSe должны хорошо моделировать соответствующие состояния в $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$, поскольку в обеих матрицах олово находится в правильном октаэдрическом окружении из ионов селена.

Уравнение (12) выражает линейную зависимость $A + B \cdot y/(1 + y)$ изомерного сдвига от параметра $y/(1 + y)$, где константы A и B явно связаны с изомерными сдвигами состояний Sn^{2+} и Sn^{4+} . На рис. 13, б сплошной линией показана зависимость изомерного сдвига олова в $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$ от параметра $y/(1 + y)$, которая описывается прямой с параметрами $A = 2.69 \pm 0.04 \text{ mm/s}$ и $B = 1.94 \pm 0.14 \text{ mm/s}$. Эти параметры находятся в хорошем согласии с величинами $[\delta(\text{Sn}^{2+}) + \delta(\text{Sn}^{4+})]/2 = 2.59 \pm 0.03 \text{ mm/s}$ и $[\delta(\text{Sn}^{2+}) - \delta(\text{Sn}^{4+})] = 2.13 \pm 0.03 \text{ mm/s}$, которые следуют из ионной модели.

Отметим, что авторы [57] также измерили мессбауэровские спектры ^{119}Sn твердых растворов $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$, однако проведенный ими анализ зависимости изомерного сдвига от состава не позволил определить, существует ли в системе быстрый электронный обмен между двумя состояниями олова или же такая динамика отсутствует и все ионы олова находятся в одном зарядовом состоянии.

6. Антиструктурные дефекты олова в халькогенидах свинца

Примесные атомы олова в халькогениды свинца могут быть введены как традиционным способом в процессе синтеза, так и с помощью ядерных превращений материнских ядер (^{119}Sb или ^{119m}Te) [58–60].

6.1. Материнские атомы ^{119}Sb . Практически отсутствуют работы, посвященные изучению в халькогенидах свинца примесей пятой группы (As, Sb и Bi). Известно лишь, что эти примеси являются донорами,

хотя доля электрически активных атомов существенно меньше единицы. Может быть дано два объяснения последнего факта: либо значительная часть примесных атомов образует в решетке электрически неактивные комплексы (типа Sb_2Te_3), либо примесь распределяется между катионной (где она является донором) и анионной (природа примесных состояний в этом случае не очевидна) подрешетками. Выбор между альтернативными моделями возможен, если определено положение атомов сурьмы в решетках халькогенидов свинца. Авторами [58,59] оно было определено для примесных атомов сурьмы в сульфиде и теллуриде свинца (PbS , PbTe) методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sb (^{119m}Sn). Учитывая, что энергия отдачи дочерних атомов ^{119m}Sn после электронного захвата в ^{119}Sb и испускания нейтрино не превышает 1.4 eV, можно сделать вывод, что радиоактивное превращение не приводит к смещению атомов олова из нормальных узлов кристаллической решетки. Таким образом, параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{119}Sb (^{119m}Sn) должны отражать валентное (зарядовое) состояние атомов ^{119}Sn , локализованных в узлах, занятых атомами сурьмы.

Мессбауэровские источники готовили путем сплавления образцов PbS или PbTe с безносительным препаратом $^{119}\text{SbCl}_3$, так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы не превышала 10^{17} cm^{-3} . Исходные образцы были электронного (с избытком свинца, $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) и дырочного (с избытком халькогена, $p \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) типа. Типичные спектры образцов PbS : ^{119}Sb и PbTe : ^{119}Sb приведены на рис. 14, а.

Спектры образцов n -типа (спектры 1 и 2 на рис. 14, а) представляют собой наложение двух линий. Ширины обеих линий ($\sim 1.35 \text{ mm/s}$) существенно превышают аппаратную ширину, что указывает на искажение кубической симметрии локального окружения дочерних атомов ^{119m}Sn . Причиной этого искажения может быть различие в размерах замещаемых и замещающих атомов. Одна из этих линий (она преобладает в образцах n -типа и обозначалась как спектр I) имеет изомерный сдвиг ($\sim 2.3 \text{ mm/s}$), характерный для интерметаллических соединений олова, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^0$ в анионной подрешетке PbS (PbTe) (в ближайшем окружении этих центров находятся атомы свинца, и взаимодействие олова с ними приводит к изомерному сдвигу, типичному для металлических сплавов олова). Очевидно, что атомы $^{119m}\text{Sn}^0$ образуются из атомов ^{119}Sb , находящихся в анионной подрешетке PbS (PbTe). Вторая линия (спектр II) имеет изомерный сдвиг ($\sim 3.45 \text{ mm/s}$), характерный для соединений двухвалентного олова, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ в катионной подрешетке PbS (PbTe) (в ближайшем окружении этих центров находятся атомы халькогена, и взаимодействие олова с ними приводит к изомерному сдвигу, близкому к изомерному сдвигу спектра ^{119}Sn соединений SnS и SnTe). Очевидно, что атомы $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ образуются из атомов ^{119}Sb , находящихся в катионной подрешетке PbS (PbTe).

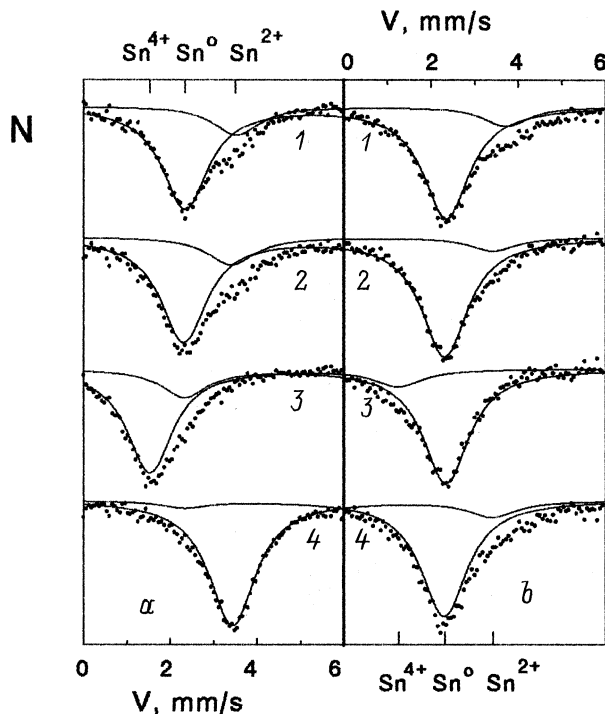


Рис. 14. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ (a) [58,59] и $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ (b) [60] при 80 K образцов *n*-PbS (1), *n*-PbTe (2), *p*-PbS (3) и *p*-PbTe (4). Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие $^{119m}\text{Sn}^0$, $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$.

Спектры образцов *p*-типа (спектры 3 и 4 на рис. 14, a) также представляют собой наложение двух уширенных линий. Одна из этих линий для обоих соединений имеет параметры, близкие к параметрам спектра типа I (она преобладала в образцах *n*-типа, однако ее интенсивность в образцах *p*-типа существенно уменьшается). Этот спектр следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^0$, которые образовались из атомов ^{119}Sb , находящихся в анионной подрешетке PbS (PbTe). Вторая линия для PbS (спектр III) имеет изомерный сдвиг (~ 1.55 mm/s), характерный для соединений четырехвалентного олова, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^{4+}$, которые образовались из атомов ^{119}Sb , находящихся в катионной подрешетке PbS. Для PbTe вторая линия имеет параметры, близкие к параметрам спектра типа II (она имела малую интенсивность в образцах *n*-типа, однако ее интенсивность в образцах *p*-типа существенно возрастает). Эту линию следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$, которые образовались из атомов ^{119}Sb , находящихся в катионной подрешетке PbTe.

Таким образом, положение примесных атомов сурьмы в решетках халькогенидов свинца зависит от характера нарушения стехиометричности материала: в образцах с избытком свинца сурьма локализуется преимущественно в анионной подрешетке, а в образцах с избытком халькогена — преимущественно в катионной подрешетке (и играет роль донора). Эффективная доля электриче-

ски активных атомов сурьмы зависит от распределения сурьмы между подрешетками, но всегда она меньше единицы (это следует из того факта, что даже в дырочных образцах значительная часть атомов сурьмы оказывается в анионной подрешетке).

Следует отметить, что центр ^{119m}Sn в анионных подрешетках PbS и PbTe (ему соответствует спектр типа 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 химического потенциала. Центр ^{119m}Sn в катионной подрешетке PbS и PbTe (ему соответствуют спектры типа II и III в PbS и спектр типа II в PbTe) представляет собой изоэлектронную примесь замещения. Как показано в разделе изоэлектронная примесь олова в PbS является двухэлектронным донором с отрицательной корреляционной энергией (т.е. электрически активной). Это объясняет обнаруженную зависимость изомерного сдвига спектра для таких центров от типа проводимости материала: в электронных образцах спектр соответствует нейтральному состоянию донорного центра ($^{119m}\text{Sn}^{2+}$, спектр II), а в дырочных — двукратно ионизованному состоянию ($^{119m}\text{Sn}^{4+}$, спектр III). Как показано в разделе 4, в решетке PbTe изоэлектронная примесь олова электрически неактивна, и это подтверждается полученными данными о независимости изомерного сдвига спектра, принадлежащего этим центрам, от положения химического потенциала.

6.2. Материнские атомы ^{199m}Te . Авторы [60] исследовали центры олова, входящие в состав антиструктурных дефектов, в PbTe и PbS. Для этой цели они использовали эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$, что позволило после цепочки радиоактивных распадов материнских атомов стабилизировать примесные атомы олова в несвойственных им положениях.

Мессбауэровские источники готовили путем сплавления образцов PbS или PbTe с безносительным препаратом ^{119m}Te , так что концентрация примесных атомов сурьмы не превышала 10^{17} cm $^{-3}$. Исходные образцы были электронного (с избытком свинца, $n \sim 10^{18}$ cm $^{-3}$) и дырочного (с избытком халькогена, $p \sim 10^{18}$ cm $^{-3}$) типа. Типичные спектры образцов PbS: ^{119m}Te и Pb ^{119m}Te приведены на рис. 14, b.

Как и в случае ЭМС $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$, экспериментальные спектры образцов *n*-PbS и *n*-PbTe представляют собой наложение двух линий: интенсивной (спектр I, изомерный сдвиг отвечает $^{119m}\text{Sn}^0$) и менее интенсивной (спектр II, изомерный сдвиг отвечает $^{119m}\text{Sn}^{2+}$). Эмиссионные спектры *p*-PbTe и *p*-PbS также представляют собой наложение двух линий. Для *p*-PbTe экспериментальный спектр аналогичен спектру для *n*-PbTe (содержит линии I и II), тогда как спектр *p*-PbS наряду с интенсивной линией I содержит и менее интенсивную линию III (изомерный сдвиг этой линии отвечает $^{119m}\text{Sn}^{4+}$).

Использованный в работе [60] мессбауэровский зонд ^{119m}Sn образуется после двух электронных захватов вна-

чале в ядре ^{119m}Te , а затем в ядре ^{119}Sb . В результате захвата электрона из электронной оболочки происходит образование однократно ионизованного возбужденного дочернего атома. Это возбуждение снимается либо путем излучения рентгеновского кванта, либо путем эмиссии Оже-электронов, и в результате образуется спектр зарядов дочерних атомов олова. Ионизованный атом может сместиться из нормального узла решетки, а импульс отдачи при испускании нейтрино в процессе электронного захвата способствует такому смещению.

Анализ многочисленных мессбауэровских исследований пост-эффектов ядерных превращений показывает, что дочерний атом переходит в стабильное состояние за время, меньшее нескольких пикосекунд (только в матрицах инертных газов обнаружены метастабильные состояния дочерних атомов) [24]. Иными словами, в эмиссионных мессбауэровских спектрах проявляются лишь конечные формы стабилизации дочерних атомов. Вероятность появления смещенных атомов зависит от соотношения энергии отдачи дочернего ядра E_R и пороговой энергии смещения атомов $E_d \sim 25 \text{ eV}$. Распад $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb}$ сопровождается энергией отдачи $E_R \sim 24 \text{ eV}$. Это означает, что в эмиссионных мессбауэровских спектрах ^{119m}Te (^{119m}Sn) образцов PbS и PbTe возможно появление линий, отвечающих как атомам ^{119m}Sn в узлах анионной подрешетки, так атомам ^{119m}Sn , смещенным из этих узлов.

Если исходить из величин изомерных сдвигов, то спектр I соответствует дочерним атомам олова, имеющим в своем ближайшем окружении только атомы свинца и, следовательно, этот спектр следует отнести к центрам $^{119m}\text{Sn}^0$, образовавшимся после распада материнских атомов $^{119m}\text{Te}^{2-}$ и находящимся в анионных узлах решетки. Изомерные сдвиги спектров II и III типичны для халькогенидов двух- и четырехвалентного олова (в этих соединениях в ближайшем окружении олова находятся только атомы халькогена), и, следовательно, эти спектры отвечают дочерним атомам олова $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ (спектр II) и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ (спектр III), образовавшимся после распада материнских атомов $^{119m}\text{Te}^{2-}$, и сместившимся за счет энергии отдачи из анионных в катионные узлы решетки (изоэлектронная примесь замещения).

Как показано в разделе 4, изоэлектронная примесь олова в PbS является двухэлектронным донором. Это объясняет обнаруженную зависимость изомерного сдвига спектра для таких центров от типа проводимости материала: наряду со спектром I в электронных образцах наблюдается спектр II, соответствующий нейтральному состоянию донорного центра ($^{119m}\text{Sn}^{2+}$), а в дырочных образцах спектр III, отвечающий двукратно ионизованному состоянию ($^{119m}\text{Sn}^{4+}$). Примесные атомы олова в катионных узлах решетки PbTe электрически неактивны (также см. раздел 4), и это подтверждается полученными данными о независимости изомерного сдвига спектра, отвечающего этим атомам, от положения химического потенциала.

7. Электрическая активность изоэлектронной примеси германия в халькогенидах свинца

Как указывалось выше с помощью мессбауэровской спектроскопии на ^{119}Sn было установлено, что изоэлектронная примесь олова в халькогенидах свинца (PbS, PbSe) является двухэлектронным донором. Поэтому можно было ожидать аналогичного поведения в халькогенидах свинца и изоэлектронной примеси германия. Авторы [17,61] исследовали электрическую активность германия в PbS и PbSe методом мессбауэровской спектроскопии на ^{119}Sn . Основная идея этих работ заключалась в том, что в легированных одновременно оловом, германием и акцепторами халькогенидах свинца ($\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{A}_y\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{A}_y\text{Se}$) присутствие электрически активных донорных центров германия должно при определенных условиях изменить в мессбауэровских спектрах ^{119}Sn соотношение между интенсивностями линий нейтральных и ионизованных центров олова по сравнению с образцами, легированными только оловом и акцепторной примесью.

Исследовались однофазные образцы, для которых $N + N_{\text{Ge}} = N_a$ (здесь N , N_{Ge} , N_a — концентрация олова, германия и акцепторов соответственно). Типичные спектры приведены на рис. 15, а.

Мессбауэровский спектр образца PbS, содержащего только олово и акцептор, представляет собой наложение двух линий примерно одинаковой интенсивности, отвечающих Sn^{2+} (нейтральный центр олова) и Sn^{4+} (двукратно ионизованный донорный центр олова) (спектр I на рис. 15, а). Отношение концентраций Sn^{2+} [N_n] и Sn^{4+} [N_i] может быть определено из отношения площадей под соответствующими спектрами $R = (f_n N_n) / (f_i N_i)$, причем отношение коэффициентов Мессбауэра f для центров Sn^{2+} и Sn^{4+} при 80 К равно 0.93 ± 0.01 . В частности, для спектра I на рис. 15, а при 80 К получено $R = 1.00 \pm 0.08$, что соответствует ионизации половины атомов олова, как этого и следовало ожидать для двухэлектронного донора.

Постепенное замещение в PbS примесных атомов олова на германий приводит к уменьшению интенсивности спектра Sn^{4+} (спектр 2 на рис. 15, а), а в спектрах образцов, для которых $N_{\text{Ge}} > N$, наблюдается только линия Sn^{2+} (спектр 3 на рис. 15, а). Это очевидно свидетельствует о донорной активности примесных атомов германия.

Уравнение электронейтральности для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{A}_y\text{S}$ может быть записано как

$$2N_i + nN_{\text{Ge}} + p - N_a = 0, \quad (13)$$

где n — заряд центров германия, а p — концентрация дырок. Тогда в исследованных составах с $x = y$ выражение для доли ионизованных центров олова r имеет вид

$$r = 1/2 + (1 - n)z/2(x - z) - p/2(x - z). \quad (14)$$

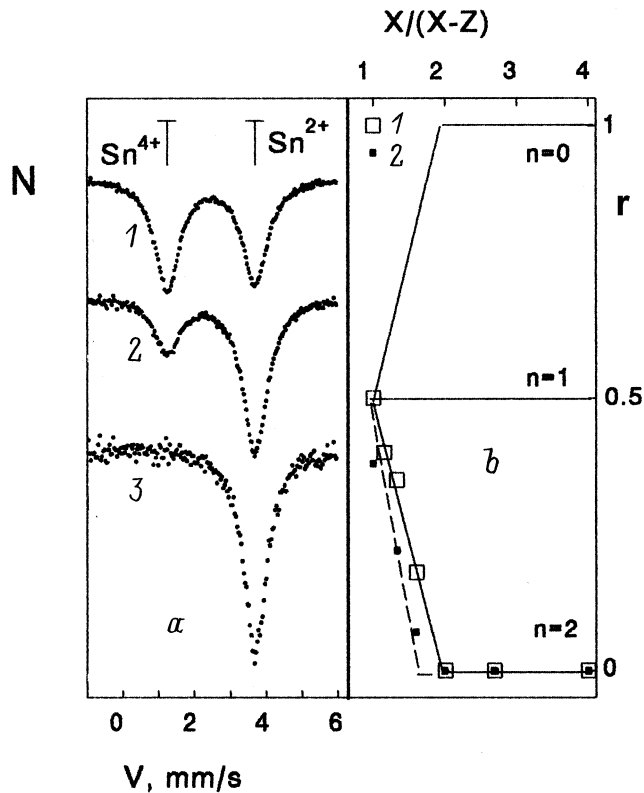


Рис. 15. *a* — мессбауэровские спектры ^{119}Sn твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$. z : 1 — 0, 2 — 0.005, 3 — 0.01 [61]. Показаны положения спектров Sn^{2+} и Sn^{4+} . *b* — расчетные зависимости r от отношения концентраций германия и олова $z/(x-z)$ (сплошные линии) [61]. Точки — экспериментальные значения r для $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ (1) и $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ (2).

На рис. 15, *b* показаны зависимости r от отношения концентраций германия и олова $z/(x-z)$ в PbS, рассчитанные для разных зарядов центров германия. В расчетах учтено, что при $r < 1$ концентрацией дырок можно пренебречь, так как химический потенциал находится в запрещенной зоне. Если $n = 0$ (германий электрически неактивен или его энергетические уровни находятся ниже уровней олова), то рост концентрации германия должен приводить к увеличению r до тех пор, пока при $z/(x-z) = 1$ не ионизируются все центры олова. Если $n = 1$ (германий — одноэлектронный донор, а его уровни выше уровней олова), то r не меняется при изменении концентрации германия. Если $n = 2$ (германий, как и олово, двухэлектронный донор, а его уровни выше уровней олова), то r уменьшается с ростом концентрации германия до тех пор, пока при $N_{\text{Ge}} = N$ (т.е. $z/(x-z) = 1$) все олово не перейдет в нейтральное состояние, а далее следует учитывать уменьшение n за счет неполной ионизации центров германия. Помещенные на рис. 15, *b* экспериментальные значения r для твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ указывает на то, что изоэлектронная примесь германия в PbS является

двухэлектронным донором, а ее энергетические уровни лежат выше уровней олова.

Электрическая активность наблюдается и для примесных атомов германия в PbSe: замещение олова на германий сопровождается уменьшением интенсивности линии Sn^{4+} , и для $N_{\text{Ge}} > N$ в спектре остается только линия Sn^{2+} . Экспериментальные точки на рис. 15, *b* для твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ в области $N_{\text{Ge}} < N$ ложатся на кривую (она проведена штриховой линией, проходящую ниже кривой для $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ из-за влияния дырок, но имеющую близкий наклон. Это, очевидно, свидетельствует о том, что и в PbSe изоэлектронная примесь германия является двухэлектронным донором, а энергетические уровни германия лежат выше уровней олова.

По всей видимости германий и в PbS, и в PbSe образует, как и олово, центры с отрицательной корреляционной энергией, что, впрочем, требует дополнительных исследований.

8. Заключение

Мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{119}Sn оказалась эффективным методом исследования примесных атомов олова в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе.

Изоэлектронная примесь олова в твердых растворах $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$ образует двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией, причем энергетические уровни, связанные с оловом, находятся в нижней половине запрещенной зоны для $z < 0.7$ и оказываются на фоне валентной зоны для $z > 0.7$. Энергия активации E_0 процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова монотонно уменьшается с ростом z , что отражает факт приближения энергетических уровней олова к вершине валентной зоны, и при $z > 0.7$ $E_0 = |U/2|$ (U — энергия Хаббарда).

Изоэлектронная примесь олова в твердых растворах $\text{PbS}_{1-z}\text{Te}_z$ также является двухэлектронным донором с отрицательной корреляционной энергией, однако энергетические уровни, связанные с центрами олова, лежат на фоне разрешенного спектра валентной зоны. Энергия Хаббарда U для примесных атомов олова в $\text{PbS}_{1-z}\text{Te}_z$ оказывается существенно больше, чем для аналогичных центров олова в твердых растворах $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$.

Изоэлектронная примесь германия в PbS и PbSe является двухэлектронным донором, причем энергетические уровни германия лежат выше уровней, образуемых в этих полупроводниках примесными атомами олова.

В соединении переменного состава $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$ реализуется состояние олова, отвечающее формально трехвалентному олову и возникающее в результате быстрого электронного обмена между ионами Sn^{2+} и Sn^{4+} , находящимися в узлах решетки типа NaCl.

Положение примесных атомов сурьмы в решетках PbS и PbTe определяется отклонением от стехиометрического состава: в образцах с избытком свинца сурьма локализуется преимущественно в анионной, а в образцах с избытком халькогена — преимущественно в катионной подрешетке. Зарядовое состояние антиструктурного дефекта ^{119m}Sn , образующегося в анионной подрешетке PbS и PbSe после радиоактивного превращения ^{119}Sb , не зависит от уровня химического потенциала. Центр ^{119m}Sn в катионной подрешетке PbS представляет собой электрически активную примесь замещения: в электронных образцах спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра ($^{119m}\text{Sn}^{2+}$), а в дырочных — двухкратно ионизованному состоянию ($^{119m}\text{Sn}^{4+}$) этого центра. Аналогичный центр в катионной подрешетке PbTe электрически неактивен.

Использование эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии ^{119m}Te (^{119m}Sn) позволило стабилизировать примесные атомы олова в анионных подрешетках PbTe и PbS. Обнаружена зависимость зарядового состояния смещенных из анионной подрешетки примесных атомов олова от химического потенциала.

Список литературы

- [1] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **A277**, 237 (1964).
- [2] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett. **34**, 953 (1976).
- [3] A. Kastner. Phys. Rev. Lett. **37**, 1504 (1976).
- [4] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. ФТП **15**, 625 (1981).
- [5] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. ФТТ **25**, 1974 (1983).
- [6] С.П. Ионов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **49**, 310 (1985).
- [7] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН **145**, 51 (1985).
- [8] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП **26**, 201 (1992).
- [9] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). 663 с.
- [10] Л.В. Прокофьева, С.В. Зарубо, Ф.С. Насредин, П.П. Серегин. Письма в ЖЭТФ **33**, 14 (1981).
- [11] Л.В. Прокофьева, Ф.С. Насредин, Ю.А. Никулин, П.П. Серегин. ФТТ **24**, 1630 (1982).
- [12] Ф.С. Насредин, Л.В. Прокофьева, С.В. Зарубо, А.Н. Курмантаев, П.П. Серегин. Письма в ЖЭТФ **38**, 20 (1983).
- [13] Ф.С. Насредин, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин. ЖЭТФ **87**, 951 (1984).
- [14] Ф.С. Насредин, Л.В. Прокофьева, А.Н. Курмантаев, П.П. Серегин. ФТТ **26**, 862 (1984).
- [15] F.S. Nasredinov, L.V. Prokofieva, P.P. Seregin, S.V. Zarubo, A.V. Ermolaev, A.N. Kurmantaev. Phys. Stat. Sol. (b) **130**, 727 (1985).
- [16] Ф.С. Насредин, Л.В. Прокофьева, Ф.П. Кесаманлы, А.А. Агзамов, К.Т. Уразбаева, П.П. Серегин. ФТТ **30**, 1848 (1988).
- [17] F.S. Nasredinov, E.Yu. Turaev, P.P. Seregin, N.B. Rakhmatullaev, M.K. Bakhadirkanov. Phys. Stat. Sol. (a) **121**, 571 (1990).
- [18] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП **30**, 840 (1996).
- [19] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП **30**, 884 (1996).
- [20] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП **31**, 227 (1997).
- [21] В.Ф. Мастеров, С.А. Немов, Ф.С. Насредин, П.П. Серегин, Н.П. Серегин. ФТП **33**, 7, 789 (1999).
- [22] В.К. Баженов, В.И. Фистуль. ФТП **18**, 1345 (1984).
- [23] А.Р. Регель, П.П. Серегин. ФТП **18**, 1153 (1984).
- [24] P.P. Seregin, F.S. Nasredinov, L.N. Vasilev. Phys. Stat. Sol. (a) **45**, 11 (1978).
- [25] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. *P-T-x*-диаграммы состояния систем металл-халькоген. Наука, М. (1987). 207 с.
- [26] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. Наука, М. (1975). 195 с.
- [27] Б.И. Болтакс, С.И. Бондаревский, П.П. Серегин, В.Т. Шипатов. ФТТ **11**, 1839 (1969); Б.И. Болтакс, К.В. Перепеч, П.П. Серегин, В.Т. Шипатов. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **6**, 818 (1970).
- [28] P.P. Seregin, V.P. Sivkov, F.S. Nasredinov, L.N. Vasilev, Yu.V. Krylnikov, Yu.P. Kostikov. Phys. Stat. Sol. (a) **39**, 437 (1977).
- [29] I. Lefebvre, M.A. Szymanski, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas. Phys. Rev. **B58**, 1896 (1998).
- [30] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.В. Парфенов, В.И. Синявский. Письма в ЖЭТФ **27**, 486 (1978).
- [31] Б.Т. Мелех, П.П. Серегин, В.Т. Шипатов. АН СССР. Неорган. материалы **7**, 502 (1971); Л.Н. Васильев, Ю.В. Крыльников, Б.Т. Мелех, Т.В. Силько, П.П. Серегин. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **12**, 119 (1976).
- [32] Б.Т. Мелех, П.П. Серегин, В.Т. Шипатов. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **7**, 693 (1971).
- [33] Б.Т. Мелех, В.Т. Шипатов, П.П. Серегин. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **6**, 1530 (1970).
- [34] Г.М. Баргенов, А.Д. Цыганов, С.А. Дембовский, В.И. Михайлов. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **7**, 1442 (1971).
- [35] П.П. Серегин, М.А. Сагатов, Б.Т. Мелех, Ю.П. Костиков, Л.Н. Васильев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **9**, 134 (1973).
- [36] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимов, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Наука, М. (1968). 383 с.
- [37] И.Н. Николаев, А.П. Шотов, А.Ф. Волков, В.П. Марьин. Письма в ЖЭТФ **21**, 144 (1975); И.Н. Николаев, В.П. Потапов, А.П. Шотов, Е.Е. Юрчакевич. Письма в ЖЭТФ **25**, 185 (1977).
- [38] Д.И. Балтрунас, С.В. Мотенюнас, П.М. Старик, В.И. Микитюк. Письма в ЖЭТФ **36**, 5 (1982); D. Baltrunas. Phys. Stat. Sol. (b) **204**, 811 (1997).
- [39] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТТ **38**, 2973 (1996).
- [40] M. Katada, T. Nakamoto, H. Sano. Hyperfine Interact. **84**, 521 (1994).
- [41] А.Б. Либерман, С.С. Царевский, Н.А. Зюзин. ФТТ **38**, 1596 (1996).
- [42] Л.В. Прокофьева, М.Н. Виноградова, С.В. Зарубо. ФТП **14**, 2201 (1980).
- [43] С.В. Зарубо, Ю.А. Никулин, Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, М.Н. Виноградова, Т.Б. Жукова. ФТП **16**, 1892 (1982).
- [44] Л.В. Прокофьева, С.В. Зарубо, М.Н. Виноградова, Ю.А. Никулин, К.Г. Гарцман. ФТП **16**, 2136 (1982).

- [45] А.Н. Вейс, Е.А. Гуриева, О.Г. Нефедов, Л.В. Прокофьева. ФТП **18**, 1723 (1984).
- [46] Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, С.В. Зарубо, К.Г. Гарцман. ФТП **19**, 1746 (1985).
- [47] А.Н. Вейс, Л.В. Прокофьева. ФТП **20**, 160 (1986).
- [48] Л.В. Прокофьева, Ш.М. Жумаксанов, Х.Р. Майлина. ФТП **21**, 310 (1987).
- [49] А.Н. Вейс, Л.В. Прокофьева. ФТП **21**, 743 (1987).
- [50] Ю.И. Дегтярев, П.П. Константинов, Х.Р. Майлина, Л.В. Прокофьева. ФТП **23**, 1576 (1989).
- [51] Г.Т. Алексеева, Б.Г. Земсков, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, К.Т. Уразбаева. ФТП **26**, 358 (1992).
- [52] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Н.В. Максимова, Л.В. Прокофьева. ФТП **29**, 1388 (1995).
- [53] А.Н. Вейс, Н.А. Суворова. ФТП **29**, 278 (1995); ФТП **30**, 2089 (1996); ФТП **32**, 445 (1998).
- [54] P.P. Seregin, F.S. Nasredinov, A.Sh. Vachtiyarov. Phys. Stat. Sol. (b) **91**, 35 (1979).
- [55] Б.Г. Земсков, В.С. Любимов, А.Н. Мартынюк, А.А. Артемова, Ю.В. Пермяков, С.П. Ионов. ФТП **22**, 934 (1988).
- [56] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Б.Т. Мелех, Н.Н. Троицкая. ФТТ **38**, 3308 (1996).
- [57] С.В. Любимов, А.Н. Мартынюк, Б.Г. Земсков, Ю.В. Пермяков, А.А. Артемова. Н.С. Заугольникова. Сверхпроводимость: физ., хим., техника **4**, 2246 (1991).
- [58] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, Н.Н. Троицкая, С.И. Бондаревский. ФТП **31**, 1321 (1997).
- [59] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, А.В. Ермолаев, С.И. Бондаревский. ФТП **33**, 8, 913 (1999).
- [60] В.Ф. Мастеров, С.И. Бондаревский, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТП **33**, 7, 772 (1999).
- [61] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, А.В. Ермолаев, С.М. Иркаев. ФТП **31**, 381 (1997).