

## Антиструктурные дефекты в полупроводниках типа PbTe

© В.Ф. Мастеров, С.И. Бондаревский, Ф.С. Насредин, Н.П. Серегин, П.П. Серегин

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

(Получена 17 декабря 1998 г. Принята к печати 22 декабря 1998 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119m}\text{Te}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) проведена идентификация примесных центров олова в решетках PbTe и PbS. Использование эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии позволило стабилизировать примесные атомы олова в анионной подрешетке, т.е. получить дефекты типа антиструктурных. Обнаружена зависимость зарядового состояния смещенных из анионной подрешетки примесных атомов олова от положения уровня Ферми.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального наблюдения атомов олова, входящих в состав антиструктурных дефектов в соединениях типа PbTe. Для этой цели используется эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119m}\text{Te}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ), что позволило стабилизировать примесные атомы олова в несвойственных им положениях после цепочки радиоактивных распадов материнских ядер [1].

Изотоп  $^{119m}\text{Te}$  получали по реакции  $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{119m}\text{Te}$ . Для выделения безносительного препарата  $^{119m}\text{Te}$  использовали процедуру анионного обмена. Мессбауэровские источники готовили путем сплавления образцов PbS или PbTe с безносительным препаратом  $^{119m}\text{Te}$ , так что концентрация примесных атомов Sb, образующихся после распада  $^{119m}\text{Te}$ , не превышала  $10^{17}\text{ см}^{-3}$ . Исходные образцы были электронного типа (с избытком свинца, концентрация носителей  $n \sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$ ) и дырочного типа (с избытком халькогена, концентрация носителей  $p \sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$ ).

Мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Te}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) измерялись на промышленном спектрометре СМ-2201 при 80 К с поглотителем  $\text{CaSnO}_3$  (поверхностная плотность по олову  $5\text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Спектр с таким поглотителем и источником  $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$  представлял собой одиночную линию с шириной на полувысоте  $\Gamma = 0.79 \pm 0.01\text{ мм/с}$ , которая принималась за аппаратную ширину спектральной линии. Типичные спектры образцов PbS:  $^{119m}\text{Te}$  и  $\text{Pb}^{119m}\text{Te}$  приведены на рис. 1 и 2, а результаты их обработки сведены в таблицу.

Видно, что экспериментальные спектры образцов  $n$ -типа проводимости 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 образцов  $p$ -типа проводимости также представляют собой наложение двух линий. Для  $p$ -PbTe экспериментальный спектр аналогичен спектру для  $n$ -PbTe, тогда как спектр  $p$ -PbS наряду с интенсивной линией I содержит и менее интенсивную линию III (изомерный сдвиг отвечает  $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ ).

Источником мессбауэровских  $\gamma$ -квантов при измерении этих спектров является ядро  $^{119m}\text{Sn}$ , образующееся после электронного захвата (ЕС) вначале в ядре  $^{119m}\text{Te}$ ,

а затем в ядре  $^{119}\text{Sb}$  (см. вставку на рис. 1). В результате захвата электрона из внутренней оболочки материнского атома образуется возбужденный дочерний атом. Его возбуждение снимается либо путем радиационных переходов, либо путем эмиссии оже-электронов, и в результате возникает спектр зарядов дочерних ионов олова. Ионизованный атом может сместиться из нормального узла решетки, а испускание антинейтрино в процессе электронного захвата сообщает атому энергию отдачи, что также способствует появлению смещенных атомов олова.

Анализ многочисленных мессбауэровских исследований пост-эффектов ядерных превращений показывает, что дочерний атом переходит в стабильное зарядовое состояние за время, меньшее нескольких пикосекунд. 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  $E_d \simeq 25\text{ эВ}$ . Для оценки возможности смещения дочерних атомов из нормальных узлов решетки за счет энергии отдачи мы рассчитали максимальные энергии отдачи для зонда  $^{119m}\text{Sn}$ : распад  $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb}$  сопровождается  $E_R \simeq 1.4\text{ эВ}$ , а распад  $^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119m}\text{Sn}$  сопровождается  $E_R \simeq 24\text{ эВ}$ . Значительная величина второй из

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{119m}\text{Te}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) в PbS и PbTe при 80 К

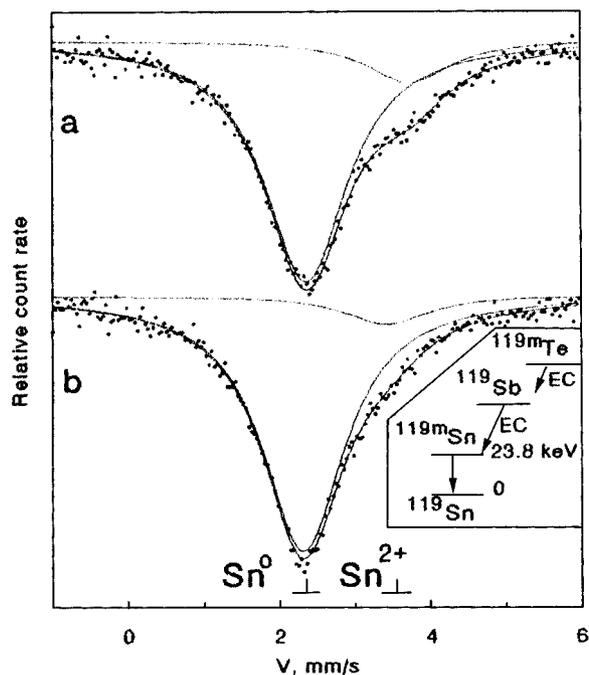
Соединение, тип проводимости	Тип спектра	Центр	IS, мм/с	$\Gamma$ , мм/с	$S$ , %
$n$ -PbS	I	$^{119m}\text{Sn}^0$	2.35	1.34	85
	II	$^{119m}\text{Sn}^{2+}$	3.72	1.45	15
$n$ -PbTe	I	$^{119m}\text{Sn}^0$	2.31	1.32	90
	II	$^{119m}\text{Sn}^{2+}$	3.42	1.41	10
$p$ -PbS	I	$^{119m}\text{Sn}^0$	2.34	1.36	87
	III	$^{119m}\text{Sn}^{4+}$	1.25	1.46	13
$p$ -PbTe	I	$^{119m}\text{Sn}^0$	2.30	1.33	88
	II	$^{119m}\text{Sn}^{2+}$	3.41	1.40	12
Погрешности			$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 2$

Примечание. IS — изомерный сдвиг относительно  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\Gamma$  — ширина спектра на полувысоте,  $S$  — площадь под спектром.

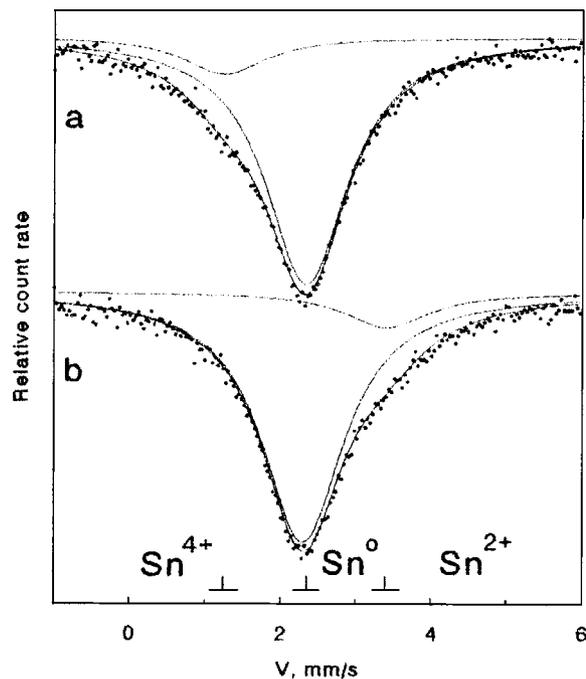
них позволяет ожидать в эмиссионных мессбауэровских спектрах  $^{119m}\text{Te} (^{119m}\text{Sn})$  образцов PbS и PbTe появления как линий, отвечающих атомам  $^{119m}\text{Sn}$  в анионных узлах, так и линий, отвечающих атомам  $^{119m}\text{Sn}$ , смещенных из этих узлов.

Если исходить из значений изомерных сдвигов, то спектр I отвечает дочерним атомам олова, имеющим в своем ближайшем окружении только атомы металла (свинца), и, значит, его следует приписать центрам  $^{119m}\text{Sn}^0$ , образовавшимся после распада материнских атомов  $^{119m}\text{Te}^{2-}$  и оставшимся в узлах теллура. Изомерные сдвиги спектров II и III типичны для халькогенидов двух- и четырехвалентного олова, в которых 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), возникшим после распада материнских атомов  $^{119m}\text{Te}^{2-}$  и сместившимся за счет энергии отдачи из анионных в катионные узлы решетки, образовав при этом изоэлектронные примеси замещения.

Согласно [2], изоэлектронная примесь олова в PbS является электрически активной и играет роль двухэлектронного донора. Это объясняет обнаруженную нами зависимость изомерного сдвига спектра для таких центров от типа проводимости материала: в электронных образцах спектр II отвечает нейтральному состоянию



**Рис. 1.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Te} (^{119m}\text{Sn})$  при 80 К образцов *n*-PbS (а) и *n*-PbTe (б). Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие  $^{119m}\text{Sn}^0$  и  $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ . На вставке — схема распада изотопов  $^{119m}\text{Te}$  и  $^{119}\text{Sb}$ .



**Рис. 2.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Te} (^{119m}\text{Sn})$  при 80 К образцов *p*-PbS (а) и *p*-PbTe (б). Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие  $^{119m}\text{Sn}^0$ ,  $^{119m}\text{Sn}^{2+}$  и  $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ .

донорного центра ( $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ ), а в дырочных образцах спектр III отвечает двукратно ионизованному состоянию ( $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ ). В решетке PbTe изоэлектронная примесь олова электрически неактивна [2], и это подтверждается наблюдавшейся нами независимостью изомерного сдвига спектра, отвечающего этим центрам, от положения уровня Ферми.

### Список литературы

- [1] П.П. Серегин, П.В. Нистирюк. *Применение эффекта Мессбауэра и фотоэлектронной спектроскопии в физике аморфных полупроводников* (Кишинев, Штиинца, 1991).
- [2] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. *ФТП*, **31**, 291 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

### Antistructural defects in PbTe-type semiconductors

V.F. Masterov, S.I. Bondarevski, F.S. Nasredinov, N.P. Seregina, P.P. Seregina

St. Petersburg State Technical University, 195251 St. Petersburg, Russia