

Положение примесных атомов сурьмы в решетке PbS, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$

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

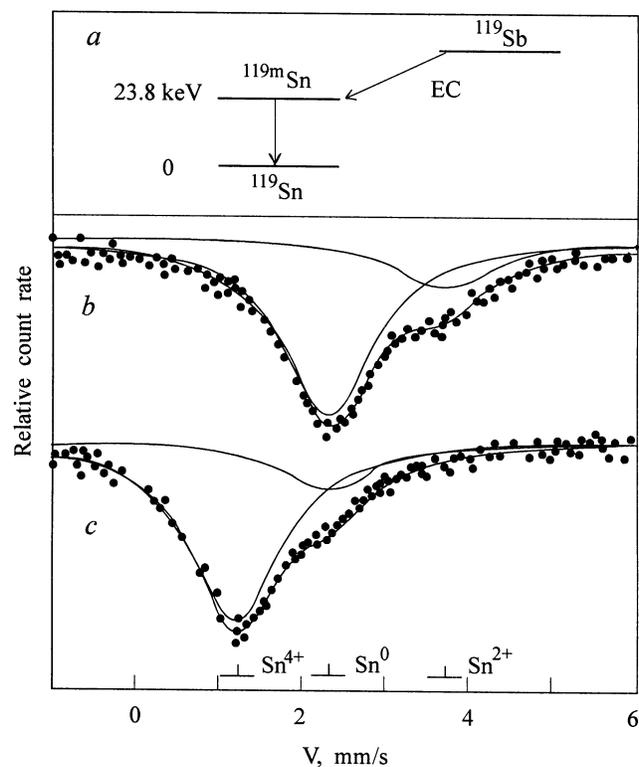
Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 19 января 1999 г. Принята к печати 20 января 1999 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ показано, что место локализации примесных атомов сурьмы в решетке PbS зависит от типа проводимости материала: в электронных образцах сурьма локализуется преимущественно в анионной подрешетке, а в дырочных — преимущественно в катионной подрешетке. Отмечается, что зарядовое состояние антиструктурного дефекта ^{119m}Sn , образующегося в анионной подрешетке PbS после радиоактивного превращения ^{119}Sb , не зависит от положения уровня Ферми. 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 — двукратно-ионизованному состоянию этого центра ($^{119m}\text{Sn}^{4+}$).

В последние годы достигнут заметный прогресс в исследовании природы примесных состояний, образующихся в халькогенидах свинца атомами третьей и четвертой групп. В частности, для примесей третьей группы обнаружен эффект резонансного рассеяния носителей тока [1], а для примесей четвертой группы идентифицированы двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией [2]. Однако 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 [3]. 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 (где она должна быть акцептором) подрешетками. Выбор между альтернативными моделями возможен, если определено положение атомов сурьмы в решетках халькогенидов свинца. В настоящей работе такое определение осуществлено для случая примесных атомов сурьмы в сульфиде свинца PbS методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$. На рис. а приведена схема образования мессбауэровского уровня ^{119m}Sn при использовании материнского изотопа ^{119}Sb (период полураспада 38 ч). Учитывая, что энергия отдачи дочерних атомов ^{119m}Sn вследствие процесса электронного захвата в ^{119}Sb и испускания нейтрино не превышает 1.4 эВ, можно сделать вывод, что радиоактивное превращение не приводит к смещению атомов олова из нормальных узлов кристаллической решетки. Таким образом, параметры эмиссионных мессбауэровских спектров $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ должны отражать валентное (зарядовое) состояние атомов ^{119m}Sn , локализованных в узлах, занятых атомами сурьмы.

Радиоактивный изотоп ^{119}Sb получали на циклотроне по реакции $^{120}\text{Sn}(p, 2n)^{119}\text{Sb}$. Для выделения безносительного (carrier-free) препарата ^{119}Sb мишень растворяли в концентрированной соляной кислоте, экстрагировали SbCl_3 изопропиленовым спиртом и очищали препарат методом анионного обмена. Мессбауэровские источники готовили путем сплавления образцов PbS с



а — схема распада ^{119}Sb ; эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ при $T = 80\text{ K}$ для образцов $n\text{-PbS}$ (b) и $p\text{-PbS}$ (c). Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие $^{119m}\text{Sn}^0$, $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$.

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

Тип проводимости	Тип спектра	Примесный центр	$I. S., \text{мм/с}$	$\Gamma, \text{мм/с}$	$S, \%$
n	I	$^{119m}\text{Sn}^0$	2.34	1.34	78
	II	$^{119m}\text{Sn}^{2+}$	3.73	1.33	22
p	I	$^{119m}\text{Sn}^0$	2.33	1.33	21
	III	$^{119m}\text{Sn}^{4+}$	1.23	1.32	79
Погрешности			± 0.01	± 0.02	± 2

Примечание. $I. S.$ — изомерный сдвиг относительно CaSnO_3 , Γ — ширина спектра на полувысоте, S — площадь под спектром.

безносительным препаратом $^{119}\text{SbCl}_3$, так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы не превышала 10^{17} ат · см $^{-3}$. Исходные образцы PbS были электронного типа (с избытком свинца, концентрация электронов $n \simeq 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) и дырочного типа (с избытком серы, концентрация дырок $p \simeq 10^{18}$ см $^{-3}$).

Мессбауэровские спектры $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ измерялись на промышленном спектрометре CM-2201 при 80 К с поглотителем CaSnO_3 (поверхностная плотность по олову 5 мг · см $^{-2}$). Спектр с таким поглотителем и источником $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ представлял собой одиночную линию с шириной на полувысоте $\Gamma = 0.79 \pm 0.01$ мм/с, которая принималась за аппаратную ширину спектральной линии. Типичные спектры образцов PbS: ^{119}Sb приведены на рис. *b, c*, а результаты их обработки сведены в таблице.

Спектр образца n -типа представляет собой наложение двух линий. Ширины обеих линий существенно превышают аппаратную ширину, что указывает на искажение кубического окружения дочерних атомов ^{119m}Sn . Причина этого искажения неясна — ею может быть, например, нецентральное положение ионов олова, возникающее из-за большого отличия их размеров от размеров замещаемых ионов Pb^{2+} или S^{2-} . Одна из этих линий (она преобладает в образцах n -типа и мы обозначим ее как спектр I) имеет изомерный сдвиг, характерный для сплавов и интерметаллических соединений олова, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^0$ в анионной подрешетке PbS (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. Вторая линия (спектр II) имеет изомерный сдвиг, характерный для соединений двухвалентного олова, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ в катионной подрешетке PbS (в ближайшем окружении этих центров находятся атомы серы, и взаимодействие олова с ними приводит к изомерному сдвигу, близкому к изомерному сдвигу спектра ^{119}Sn соединения SnS). Очевидно, что атомы $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ образуются из атомов ^{119}Sb , находящихся в катионной подрешетке PbS.

Спектр образца p -типа также представляет собой наложение двух уширенных линий. Одна из этих линий 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. Вторая линия (спектр III) имеет изомерный сдвиг, 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.

Таким образом, локализация примесных атомов сурьмы в решетке PbS зависит от характера нарушения стехиометрии материала: в образцах с избытком свинца сурьма локализуется преимущественно в анионной подрешетке, а в образцах с избытком серы — преимущественно в катионной подрешетке (и играет роль донора). Доля электрически активных атомов сурьмы зависит от распределения сурьмы между подрешетками, но она всегда меньше единицы, так что даже в образцах p -типа значительная часть атомов сурьмы оказывается в анионной подрешетке.

Следует отметить, что центр ^{119}Sn в анионной подрешетке PbS (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 уровня Ферми. Центр ^{119m}Sn в катионной подрешетке PbS (ему соответствуют спектры типа II и III) представляет собой изоэлектронную примесь замещения. Как следует из данных авторов [3], изоэлектронная примесь олова в PbS является электрически активной и играет роль двухэлектронного донора с отрицательной корреляционной энергией. Это объясняет обнаруженную нами зависимость изомерного сдвига спектра для таких центров от типа проводимости материала: в электронных образцах спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра ($^{119m}\text{Sn}^{2+}$), а в дырочных — двукратно-ионизованному состоянию ($^{119m}\text{Sn}^{4+}$).

Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).
- [2] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **31**, 327 (1997).
- [3] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **30**, 840 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

The position of antimony impurity atoms in PbS as determined by the $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ emission Mössbauer spectroscopy

V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, P.P. Seregin, N.P. Seregin, A.V. Ermolaev, S.I. Bondarevskii

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

Abstract The $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ emission Mössbauer spectroscopy study has established that a localization site of antimony impurity atoms in the PbS lattice depends on the conductivity type. Antimony predominantly occupies the anion or cation sublattices in *n*- and *p*-type samples, respectively. A charge state of the ^{119m}Sn antistructural defect arising in the anion sublattice of PbS after the radioactive transformation of ^{119}Sb has been found to be unaffected by the Fermi level position. The ^{119m}Sn center in the cation sublattice of PbS is an electrically active substitution impurity. Its Mössbauer spectra correspond to a neutral ($^{119m}\text{Sn}^{2+}$) or to a two-fold ionized ($^{119m}\text{Sn}^{4+}$) states of a donor in *n*- and *p*-type samples, respectively.