

03

Электронный обмен между примесными центрами олова в халькогенидах свинца

© А.В. Марченко¹, Д.В. Жилина², К.У. Бобохужаев³, А.В. Николаева¹,
Е.И. Теруков², П.П. Серегин¹

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека,
Ташкент, Узбекистан

E-mail: ppseregin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 апреля 2015 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) исследован процесс электронного обмена между нейтральными и двукратно ионизованными U -минус центрами олова в частично компенсированных твердых растворах $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$. Энергия активации указанного процесса для твердых растворов на основе PbS составляет 0.11(2) eV и сравнима с глубиной залегания энергетических уровней олова в запрещенной зоне PbS , тогда как для твердых растворов на основе PbSe энергия активации указанного процесса сравнима с корреляционной энергией донорных U -минус центров олова в PbSe и составляет 0.05(1) eV. Обмен осуществляется путем переноса одновременно двух электронов с использованием состояний валентной зоны.

1. Введение

Впервые Хаббард [1] провел теоретический анализ поведения точечных дефектов, способных при взаимодействии с кристаллической решеткой отдавать (принимать) два электрона. В запрещенной зоне полупроводников в этом случае образуются две полосы локализованных состояний, разделенные на величину внутриатомной энергии (энергия Хаббарда, или корреляционная энергия) $U = E_2 - E_1$, где E_1 и E_2 — первая и вторая энергии ионизации центра. Если $U < 0$, то возникает схема уровней, для обозначения которой принят термин „двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией“ (U -минус центры).

Основные результаты по идентификации U -минус центров в полупроводниках были получены с использованием различных методик ЭПР и фото-ЭПР [1–3]. В частности, именно с помощью указанных методик были идентифицированы U -минус центры, образованные примесными атомами цинка в кремнии [4]. Позднее эти выводы были подтверждены методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) [5]. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии были также идентифицированы донорные U -минус центры олова в халькогенидах свинца [6–8] и определены параметры микроскопической модели U -минус центров олова [9–11] (отметим, что впервые Драбкин и Мойжес высказали предположение о возможности существования U -минус центров в халькогенидах свинца и с U -минус центрами отождествляли резонансные состояния примесей индия и таллия в PbS и PbSe [3]).

Однако остается открытым вопрос о возможности существования электронного обмена между нейтральными и ионизованными U -минус центрами в полупроводниках. Впервые попытка наблюдения электронного обмена между нейтральными и ионизованными состояниями U -минус центров была сделана в работах [12,13] для случая примесных атомов олова в халькогенидах свинца. Однако использовался абсорбционный вариант мессбауэровской спектроскопии, что ограничило верхнюю границу температурного интервала (~ 300 К) и это не позволило наблюдать процесс быстрого электронного обмена. В [6–8,14,15] для целей идентификации U -минус центров в полупроводниках была предложена эмиссионная мессбауэровская спектроскопия, что позволяет использовать для измерения мессбауэровских спектров резонансный детектор и как результат существенно увеличить верхнюю границу температурного интервала измерения спектров.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными донорными U -минус центрами олова в сульфиде и селениде свинца методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) с использованием резонансного детектора.

2. Методика эксперимента

Твердые растворы $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Te}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ получались сплавлением ис-

ходных компонентов полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом сначала слитков, а затем спрессованных порошков при 650°C в течение 120 h. Все образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. Образцы $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ содержали сверхстехиометрический свинец, были вырожденными электронными, образцы $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ были вырожденными дырочными (при 80 и 295 K концентрация дырок составляла $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), образцы $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$ были невырожденными дырочными (концентрация дырок менялась от $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ при 80 K до $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при 295 K). Такое поведение концентрации носителей тока в твердых растворах объясняется тем, что в сульфиде свинца сверхстехиометрический свинец образует мелкие одноэлектронные донорные состояния на фоне зоны проводимости, примесные атомы натрия и таллия образуют мелкие одноэлектронные акцепторные состояния на фоне валентной зоны, тогда как энергетические уровни примесных атомов олова лежат в нижней половине запрещенной зоны PbS и на фоне состояний валентной зоны PbSe [9–11].

Мессбауэровские источники готовили с использованием препарата металлического ^{118}Sn , облученного потоком нейтронов $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ в течение шести месяцев.

Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре CM 4201 TerLab с резонансным сцинтиляционным детектором, позволяющим повысить эффективность регистрации спектров (использовался пластмассовый сцинтиллятор с равномерно распределенными по объему частицами конвертора SnO_2 , приготовленного из обогащенного до 96% изотопа ^{119}Sn). Сдвиги спектров даны относительно поглотителя SnO_2 . За аппаратную ширину спектральной линии принималась ширина экспериментального спектра с источником $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ (0.80(1) mm/s).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

В качестве первого этапа было предпринято исследование температурных зависимостей центрального сдвига мессбауэровских спектров образцов, содержащих либо только нейтральное, либо только ионизованное состояние примесных атомов олова.

Исходя из литературных данных [6–9,11] предполагалось, что олово, являясь изоэлектронной примесью в PbS, образует в нижней половине запрещенной зоны донорные уровни. Очевидно, что только нейтральное состояние центров олова можно реализовать в электронном материале. В качестве такого материала для твердых растворов на основе сульфида свинца был выбран состав $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$, содержащий сверхстехиомет-

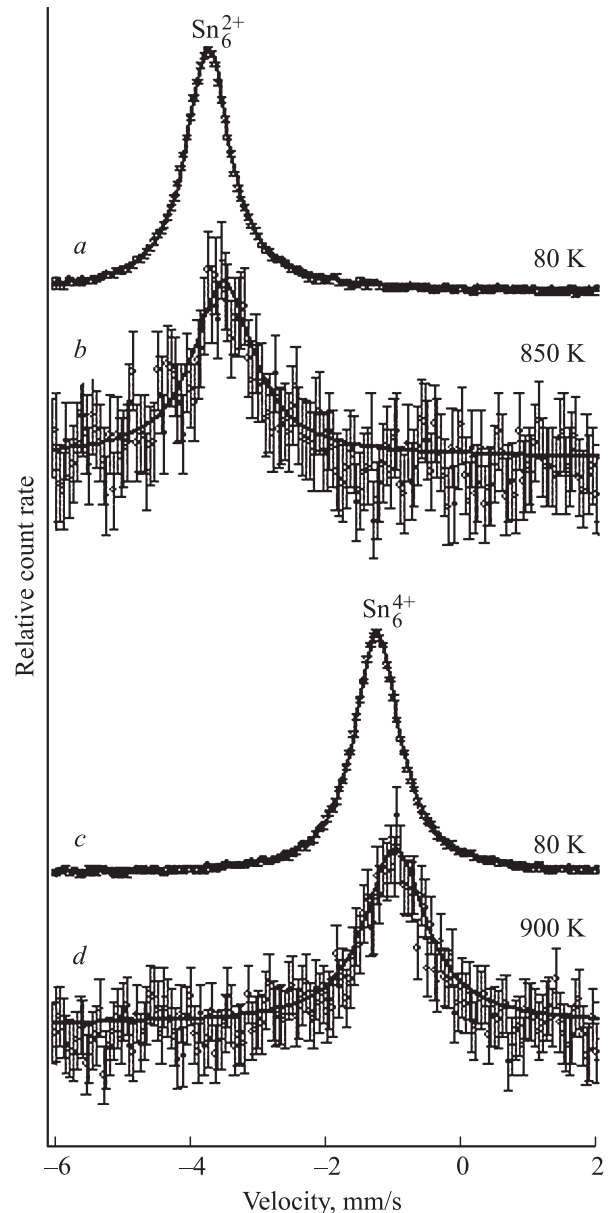


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) твердых растворов $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ (a, b) и $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ (c, d) при различных температурах. Показано положение синглетных линий, отвечающих центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

рический свинец. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) твердого раствора $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ в интервале температур 80–900 K представляли собой одиночные линии (рис. 1), центральный сдвиг которых слабо зависит от температуры и близок к центральному сдвигу мессбауэровского спектра сульфида двухвалентного шестикоординированного олова (3.69(1) mm/s при 80 K). Таким образом, следует заключить, что эмиссионные мессбауэровские спектры твердого раствора $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ относятся к центрам двухвалентного шестикоординированного олова Sn_6^{2+} в катионной подрешетке

PbS, которые отвечают нейтральному состоянию донорного U -минус центра олова.

Только полностью ионизованное состояние центров олова в твердых растворах на основе сульфида свинца следует наблюдать в компенсированном дырочном материале (когда концентрации олова N_{Sn} и мелкого акцептора N_A удовлетворяют соотношению $N_A \geq 2N_{\text{Sn}}$). В качестве такого материала был выбран состав $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) твердого раствора $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ в интервале температур 80–900 К представляли собой одиночные линии (рис. 1), центральный сдвиг которых слабо зависит от температуры и близок к центральному сдвигу мессбауэровского спектра ^{119}Sn сульфида четырехвалентного шестикоординированного олова (1.26(1) mm/s при 80 К). Таким образом, следует заключить, что спектры твердого раствора $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ относятся к центрам четырехвалентного шестикоординированного олова Sn_6^{4+} в катионной подрешетке PbS, которые отвечают двукратно ионизованному состоянию донорного U -минус центра олова.

Ширины мессбауэровских спектров центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в PbS близки к аппаратурной при 80 и 295 К (~ 0.80 mm/s), и увеличиваются с повышением температуры (достигая значения ~ 1.1 mm/s при 900 К), что объясняется диффузионным уширением.

Аналогичные результаты были получены и для случая эмиссионных мессбауэровских спектров $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) твердых растворов $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ (с учетом того, что энергетические уровни примесных атомов олова лежат на фоне валентной зоны PbSe [10,11], только полностью ионизованное состояние центров олова следует наблюдать в сильно перекомпенсированном дырочном материале, когда $N_A \gg 2N_{\text{Sn}}$). Мессбауэровские спектры твердого раствора $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ относятся к центрам Sn_6^{2+} в катионной подрешетке PbSe (они отвечают нейтральному состоянию донорного U -минус центра олова), а мессбауэровские спектры твердых растворов $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ относятся к центрам Sn_6^{4+} в катионной подрешетке PbSe (они отвечают двукратно ионизованному состоянию донорного U -минус центра олова). Ширины мессбауэровских спектров центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в PbSe близки к аппаратурной при 80 К (~ 0.90 mm/s) и увеличиваются с повышением температуры (достигая значения ~ 1 mm/s при 600 К), что объясняется диффузионным уширением.

В общем случае центральный сдвиг S мессбауэровских спектров определяется изомерным δ и квадратичным доплеровским D сдвигами

$$S = \delta + D, \quad (1)$$

причем температурная зависимость центрального сдвига определяется температурной зависимостью D , которая в

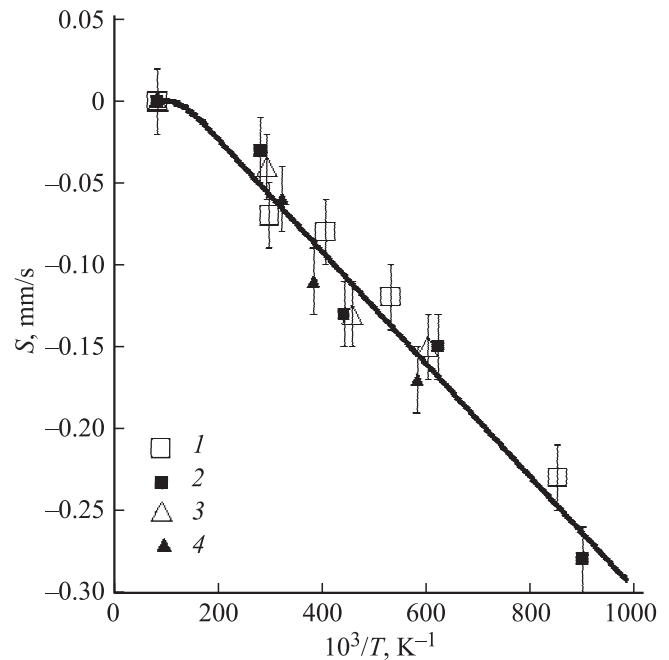


Рис. 2. Теоретическая температурная зависимость доплеровского сдвига мессбауэровского спектра изотопа ^{119}Sn для дебаевской температуры $\Theta = 180$ К (показана сплошной линией) и экспериментальные температурные зависимости центральных сдвигов мессбауэровских спектров для центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в твердых растворах на основе PbS и PbSe. 1 — Sn_6^{4+} в твердых растворах $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$, 2 — Sn_6^{2+} в твердых растворах $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$, 3 — Sn_6^{4+} в твердых растворах $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$, 4 — Sn_6^{2+} в твердых растворах $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$.

дебаевском приближении имеет вид

$$D = -\frac{3}{2} E_0 \frac{k\Delta T}{Mc^2} f\left(\frac{\Delta T}{\Theta}\right), \quad (2)$$

где E_0 — энергия изомерного перехода для изотопа $^{119\text{m}}\text{Sn}$, k — постоянная Больцмана, M — масса атома-излучателя, c — скорость света в вакууме, Θ — температура Дебая исследуемого материала, $f\left(\frac{\Delta T}{\Theta}\right)$ — функция Дебая, ΔT — разность температур, при которых измеряются мессбауэровские спектры образца.

На рис. 2 представлены теоретическая температурная зависимость доплеровского сдвига мессбауэровского спектра для изотопа ^{119}Sn (использована дебаевская температура 180 К) и экспериментальные температурные зависимости центральных сдвигов мессбауэровских спектров для описанных выше центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в PbS и PbSe. Видно, что имеется удовлетворительное согласие теоретической и экспериментальных температурных зависимостей для мессбауэровских спектров обоих состояний примесных центров олова в сульфиде и селениде свинца.

На втором этапе было предпринято исследование температурных зависимостей центрального сдвига мессбауэровских спектров образца, содержащего одновременно

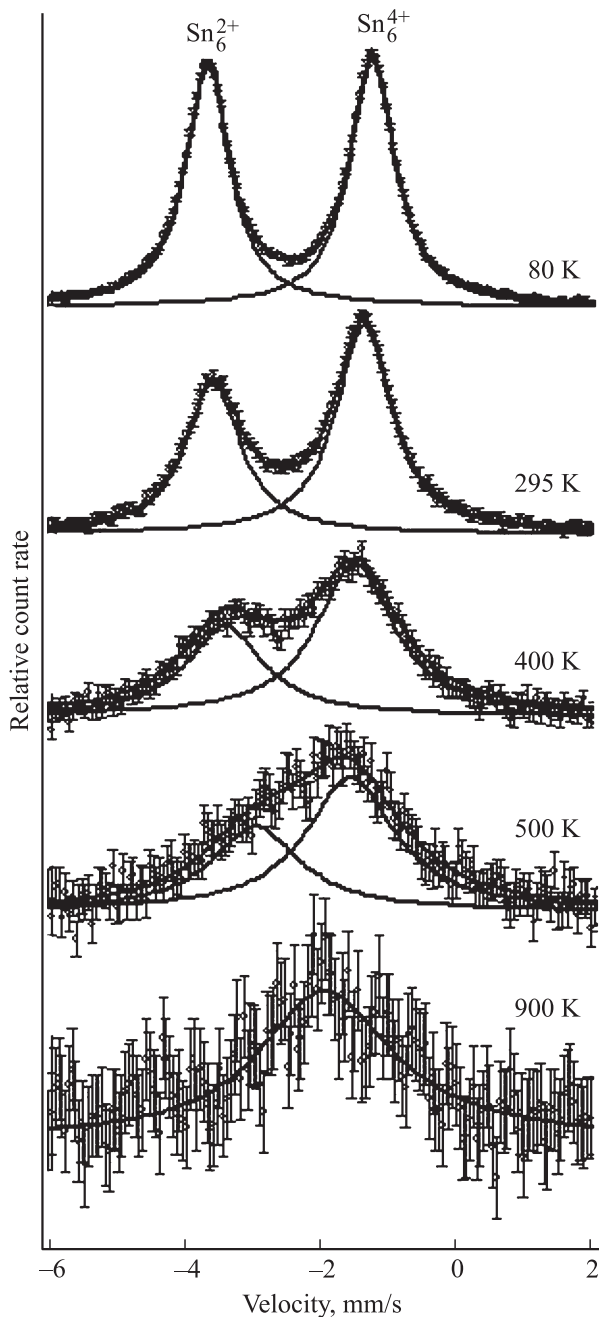


Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119m}Sn (^{119m}Sn) твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$ при различных температурах. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

нейтральное и ионизованное состояния примесных атомов олова. В качестве таких материалов были выбраны составы $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119m}Sn (^{119m}Sn) указанных твердых растворов при 80 К представляют собой суперпозицию двух линий аппаратной ширины, центральные сдвиги которых отвечают центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} (в качестве примера на рис. 3 представлены

спектры твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$). Тот факт, что в спектрах частично компенсированных образцов не наблюдается линия, относящаяся к однократно ионизованному центру Sn_6^{3+} , подтверждает вывод, что олово в решетках PbS и PbSe образует двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией (поскольку для таких центров состояние Sn_6^{3+} является неустойчивым, распадающимся по реакции диспропорционирования $2\text{Sn}_6^{3+} \rightarrow \text{Sn}_6^{2+} + \text{Sn}_6^{4+}$). Наблюдение дополнительных линий в абсорбционных мессбауэровских спектрах примесных атомов ^{119}Sn в частично компенсированном сульфиде свинца в работах [12,16] связано с формированием в образцах оксихалькогенидов олова при их диспергировании на воздухе в процессе приготовления поглотителей (см., например, [17]).

Как видно из рис. 3, повышение температуры сопровождается уменьшением относительной интенсивности линии Sn_6^{2+} в спектре $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$, что объясняется более резкой температурной зависимостью коэффициента Мессбауэра для соединений двухвалентного олова по сравнению с соединениями четырехвалентного олова. С повышением температуры линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в спектрах твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ уширяются и сближаются.

Спектры на рис. 3 иллюстрируют типичную картину электронного обмена между двумя состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . Отсутствие в спектрах промежуточного зарядового состояния центров олова Sn_6^{3+} свидетельствует о том, что обмен осуществляется путем переноса одновременно двух электронов.

Для определения частоты электронного обмена обработка экспериментальных спектров (т.е. зависимости скорости счета детектора N от скорости движения источника V) проводилась методом наименьших квадратов в предположении, что форма спектральной линии определяется соотношением [18]

$$N(V) = -\frac{AC + BD}{C^2 + D^2}, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} A &= J_{\text{Sn}_6^{2+}} (G_{\text{Sn}_6^{4+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1} + \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1}), \\ B &= J_{\text{Sn}_6^{2+}} (\delta_{\text{Sn}_6^{4+}} - V) + J_{\text{Sn}_6^{4+}} (\delta_{\text{Sn}_6^{2+}} - V), \\ C &= (G_{\text{Sn}_6^{2+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1}) (G_{\text{Sn}_6^{4+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1}) \\ &\quad - (\delta_{\text{Sn}_6^{2+}} - V) (\delta_{\text{Sn}_6^{4+}} - V) - \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1} \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1}, \\ D &= (\delta_{\text{Sn}_6^{2+}} - V) (G_{\text{Sn}_6^{4+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1}) \\ &\quad + (\delta_{\text{Sn}_6^{4+}} - V) (G_{\text{Sn}_6^{2+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1}), \end{aligned}$$

$J_{\text{Sn}_6^{2+}}$, $J_{\text{Sn}_6^{4+}}$ — амплитуды линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно, $G_{\text{Sn}_6^{2+}}$, $G_{\text{Sn}_6^{4+}}$ — ширины линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}

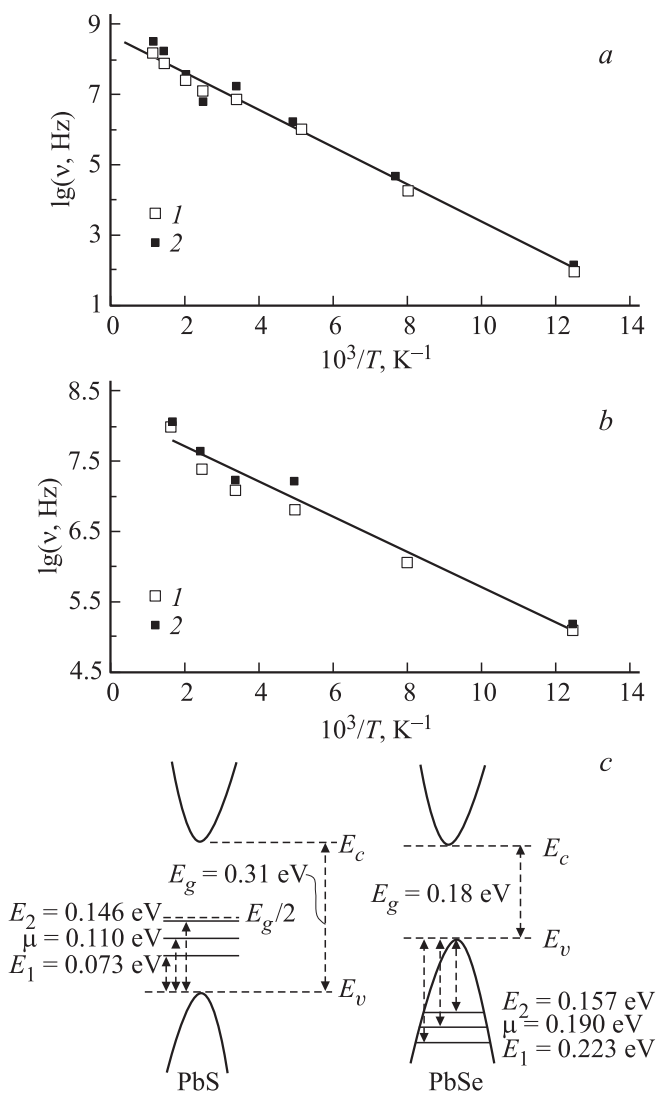


Рис. 4. Температурные зависимости частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . *a* — для $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$, содержащего $^{119\text{m}}\text{Sn}$ (1), и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$, содержащего $^{119\text{m}}\text{Sn}$ (2); *b* — для $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$, содержащего $^{119\text{m}}\text{Sn}$ (1), и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$, содержащего $^{119\text{m}}\text{Sn}$ (2). *c* — энергетические диаграммы донорных U -минус центров олова в PbS и PbSe при 100 K [11].

соответственно, $\tau_{\text{Sn}_6^{2+}}$, $\tau_{\text{Sn}_6^{4+}}$ — времена жизни центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно, причем из-за недостатка экспериментальных параметров принималось, что $G_{\text{Sn}_6^{2+}} = G_{\text{Sn}_6^{4+}} = G$ и $\tau_{\text{Sn}_6^{2+}} = \tau_{\text{Sn}_6^{4+}} = \tau$.

Результаты обработки спектров сведены на рис. 4, *a, b* в виде температурной зависимости частоты электронного обмена $\nu = \tau^{-1}$ между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . Энергия активации обмена для невырожденных твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$ составляет 0.11(2) eV, что соответствует расстоянию от уровня Ферми μ до вершины валентной зоны в частично компенсированных дырочных твер-

дых растворах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}$ в области низких температур (рис. 4, *c*) [9,11]. Энергия активации обмена для твердых растворов $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ составляет 0.05(1) eV, что соответствует корреляционной энергии донорных U -минус центров олова в селениде свинца (рис. 4, *c*) [10,11]. Учитывая малую концентрацию примеси олова (когда невозможен процесс непосредственного обмена электронами между центрами олова), можно сделать вывод, что электронный обмен между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в PbS и PbSe реализуется с использованием состояний валентной зоны. В пользу указанных механизмов электронного обмена свидетельствует и тот факт, что температурная зависимость частоты электронного обмена не зависит от концентрации олова (рис. 4, *a, b*).

4. Заключение

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) обнаружен процесс двухэлектронного обмена между нейтральными Sn_6^{2+} и двукратно ионизованными Sn_6^{4+} донорными U -минус центрами олова в частично компенсированных твердых растворах $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$. Энергия активации обмена для твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$ составляет 0.11(2) eV (это соответствует расстоянию от уровня Ферми до вершины валентной зоны в частично компенсированных дырочных твердых растворах), тогда как энергия активации обмена для твердых растворов $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ составляет 0.05(1) eV (это соответствует корреляционной энергии донорных U -минус центров олова в селениде свинца), так что в обоих случаях электронный обмен реализуется с использованием состояний валентной зоны.

Список литературы

- [1] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963); A **277**, 237 (1964); A **281**, 401 (1964).
- [2] G.D. Watkins. Festkörperprobleme **24**, 163 (1984); G.D. Watkins. In: Deep centers in semiconductors / Ed. S.T. Pantelides. Gordon&Breach, N. Y. (1986). Ch. 3.
- [3] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. ФТП **15**, 625 (1981).
- [4] N.T. Bagraev. Semicond. Sci. Technol. **9**, 61 (1994); Solid State Commun. **95**, 365 (1995).
- [5] Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин, С.И. Бондаревский. ФТП **34**, 275 (2000).
- [6] Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, В.Ф. Мастеров, П.П. Серегин. ФТТ **41**, 1897 (1999).
- [7] N.P. Seregin, P.P. Seregin, S.F. Nemov, A.Y. Yanvareva. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 7591 (2003).
- [8] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.П. Серегин. ФТП **37**, 1414 (2003).
- [9] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. ФТП **39**, 309 (2005).

- [10] С.А. Немов, Ф.С. Насредин, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. ФТП **39**, 669 (2005).
- [11] М.Ю. Кожокар. Двухэлектронные центры олова с отрицательной корреляционной энергией в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках. Автореф. канд. дис. РГПУ им. А.И. Герцена, СПб (2013). 17 с.
- [12] Ф.С. Насредин, Л.В. Прокофьева, А.Н. Курмантаев, П.П. Серегин. ФТТ **26**, 862 (1984).
- [13] Ф.С. Насредин, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин. ЖЭТФ **87**, 951 (1984).
- [14] Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, П.П. Серегин. ФТП **46**, 3 (2012).
- [15] С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин. ФТП **37**, 279 (2003).
- [16] Р.А. Кастро, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП **40**, 927 (2006).
- [17] Л.Н. Васильев, К.В. Макеева, Ю.В. Крыльников, Л.Н. Серегина. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **13**, 1752 (1977).
- [18] Б.Г. Земсков, В.С. Любимов, А.Н. Мартынюк, А.А. Артемова, Ю.В. Пермяков, С.П. Ионов. ФТП **22**, 934 (1988).