

Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца

© Г.А. Бордовский, С.А. Немов*, А.В. Марченко, А.В. Зайцева, М.Ю. Кожокар, П.П. Серегин[†]

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

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 4 октября 2010 г. Принята к печати 22 октября 2010 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119}\text{Sb} (^{119m}\text{Sn})$ показано, что примесные атомы сурьмы в решетках PbS, PbSe и PbTe распределяются между катионными и анионными подрешетками. В электронных образцах основная часть сурьмы локализована в анионной подрешетке, а в дырочных образцах основная часть сурьмы локализована в катионной подрешетке. Атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада ^{119}Sb , в анионной подрешетке PbS и PbSe (антиструктурное состояние) электрически неактивны, тогда как в катионной подрешетке атомы олова образуют донорные U^- -центры. Наблюдался процесс электронного обмена между нейтральными и двукратно ионизованными U^- -центрами олова с использованием состояний разрешенных зон. Атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада ^{119}Sb , в анионной и катионной подрешетках PbTe электрически неактивны.

1. Введение

Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе $^{119}\text{Sb} (^{119m}\text{Sn})$ неоднократно использовалась для исследования состояния материнских атомов сурьмы и дочерних атомов олова в халькогенидах свинца [1–3]. Было показано, что примесные атомы сурьмы стабилизируются по катионным и анионным подрешеткам, причем распределение сурьмы по подрешеткам зависит от типа проводимости материала (хотя зависимость этого распределения от концентрации носителей тока не была определена) [1,3]. Было также установлено, что зарядовое состояние примесных атомов олова ^{119m}Sn , образующихся в катионных узлах после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в PbS и PbSe, зависит от положения уровня химического потенциала в запрещенной зоне полупроводника, и были идентифицированы как нейтральные (их зарядовое состояние Sn^{2+}), так и двукратно ионизованные примесные центры (их зарядовое состояние Sn^{4+}), однако процесс электронного обмена между нейтральными и ионизованными примесными центрами олова в частично компенсированном материале не был реализован [2,3]. Отметим, что наблюдение указанного процесса для центров олова, образующихся в предельно малой концентрации, является принципиально важным для определения механизма электронного обмена (либо путем двухэлектронного обмена непосредственно между нейтральными и ионизованными центрами олова, либо путем электронного обмена с использованием состояний разрешенных зон).

В настоящей работе возможности эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119}\text{Sb} (^{119m}\text{Sn})$ используются для определения распределения дочерних атомов сурьмы по катионным и анионным подрешеткам халькогенидов свинца в зависимости от концентрации носителей, а также для наблюдения процесса электронного обмена между

нейтральными и ионизованными примесными центрами олова, образующимися после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в халькогенидах свинца. Отметим, что образованию мессбауэровского уровня ^{119m}Sn предшествует электронный захват в ^{119}Sb , причем максимальная энергия отдачи для дочернего зонда ^{119m}Sn не превышает 1.4 эВ [3]. Иными словами, не следовало ожидать в эмиссионных мессбауэровских спектрах $^{119}\text{Sb} (^{119m}\text{Sn})$ появления линий, отвечающих атомам ^{119m}Sn , смещенным из нормальных узлов решетки.

2. Методика эксперимента

Изотоп ^{119}Sb получали по реакции $^{120}\text{Sn}(p, 2n)^{119}\text{Sb}$ с последующим выделением безносительного препарата ^{119}Sb методом анионного обмена. Мессбауэровские источники готовили путем сплавления образцов PbS, PbSe и PbTe с безносительными препаратами ^{119}Sb , так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы не превышала 10^{17} см^{-3} . Исходные образцы халькогенидов свинца были электронного (с избытком свинца, концентрация электронов $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и дырочного (с избытком халькогена, концентрация дырок $p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) типов. Для уменьшения концентрации носителей образцы подвергались термическому отжигу.

Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119}\text{Sb} (^{119m}\text{Sn})$ снимались в интервале температур 80–295 К на промышленном спектрометре SM 4201 TerLab. В качестве стандартного поглотителя использовался $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ с поверхностной плотностью 0.1 мг/см^2 по ^{119}Sn . Исследуемые образцы халькогенидов свинца, легированные материнскими атомами ^{119}Sb , служили источниками. Изомерные сдвиги эмиссионных мессбауэровских спектров ^{119m}Sn приводятся относительно источника $^{119m}\text{SnO}_2$ (с инверсией по знаку для удобства сравнения с изомерными сдвигами абсорбционных мессбауэровских спектров). Погрешности составляли $\pm 0.01 \text{ мм/с}$ в определении изомерного сдвига и $\pm 0.02 \text{ мм/с}$ в определении ширины линии.

[†] E-mail: ppseregin@mail.ru

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Эмиссионные мессбаэровские спектры электронных и дырочных образцов $\text{PbTe}^{119}\text{Sb}$ при 80 К приведены на рис. 1. Спектры представляют собой наложение двух линий, обозначенных как Sn^0 и Sn^{2+} . Линия Sn^0 с изомерным сдвигом $\delta = 2.34$ мм/с преобладает в электронных образцах и относится к центрам олова в анионной подрешетке PbTe (антиструктурное состояние примесного атома олова). В ближайшем окружении этих центров находятся атомы свинца, и взаимодействие олова с ними приводит к изомерному сдвигу, типичному для мессбаэровских спектров металлических сплавов олова (для них изомерные сдвиги лежат в области 2.1–2.7 мм/с [4]). Очевидно, что центры Sn^0 образуются из атомов сурьмы, находящихся в анионной подрешетке PbTe . Линия Sn^{2+} с изомерным сдвигом $\delta = 3.43$ мм/с преобладает в дырочных образцах и относится к центрам олова в катионной подрешетке PbTe . В ближайшем окружении этих центров находятся атомы теллура и взаимодействие олова с ними приводит к изомерному сдвигу, близкому к изомерному сдвигу мессбаэровского спектра соединения SnTe (для него $\delta = 3.55$ мм/с [4]). Очевидно, что центры Sn^{2+} образуются из атомов сурьмы, находящихся в катионной подрешетке PbTe .

Ширины обеих линий ($G = 1.33$ мм/с) превышают аппаратную ширину, что объясняется искажением кубической симметрии локального окружения дочерних атомов ^{119}Sb . Изомерные сдвиги и ширины линий Sn^0 и Sn^{2+} слабо зависят от температуры измерения спектров.

Таким образом, примесные атомы сурьмы в решетке PbTe заселяют катионную и анионную подрешетки, причем в образцах с избытком свинца сурьма преимущественно заселяет анионную подрешетку, а в образцах с избытком теллура — катионную подрешетку. Заселенности сурьмой той или иной подрешетки коррелируют с концентрацией носителей тока (рис. 1). Зарядовое состояние дочерних атомов олова, образующихся в катионной и анионной подрешетках PbTe после распада ^{119}Sb , не зависит от положения химического потенциала, и они являются электрически неактивными примесными атомами.

В принципе примесные атомы сурьмы в решетках PbS и PbSe также должны заселять катионную и анионную подрешетки. Однако при этом следует иметь в виду, что примесные атомы олова в катионной подрешетке PbS и PbSe являются двухэлектронными центрами с отрицательной корреляционной энергией (U^- -центрами) [4] и в зависимости от типа проводимости материала атомы олова, образующиеся после распада атомов сурьмы в катионной подрешетке, будут стабилизироваться либо в состоянии Sn^{2+} (нейтральный донор), либо в состоянии Sn^{4+} (двукратно ионизованный донор).

Мессбаэровские спектры при 80 К электронных образцов PbS и PbSe ($n \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) (рис. 2 и 3) представляют собой наложение двух уширенных линий ($G = 1.33$ мм/с). Более интенсивная (площадь под

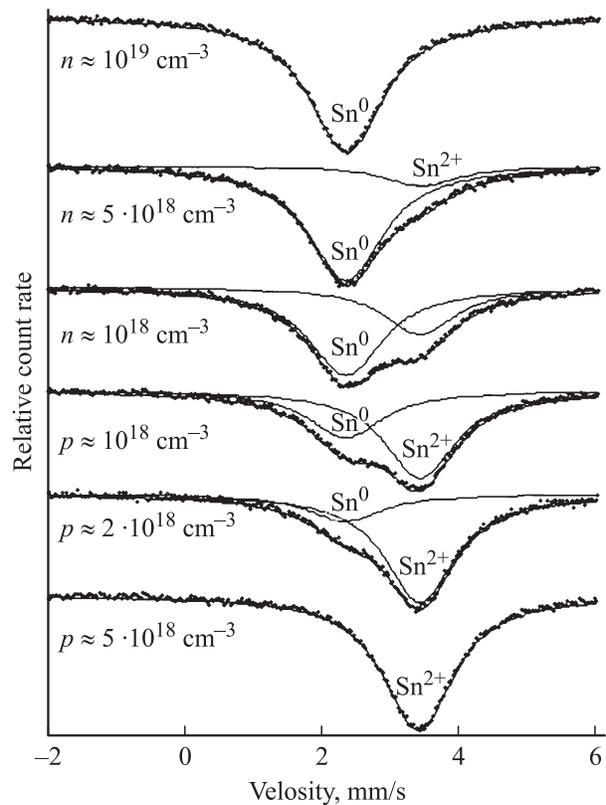


Рис. 1. Мессбаэровские спектры при 80 К электронных и дырочных образцов $\text{PbTe}^{119}\text{Sb}$ с различной концентрацией носителей. Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие $^{119m}\text{Sn}^0$ и $^{119m}\text{Sn}^{2+}$.

ней составляет $\sim 80\%$ от площади всего спектра) отвечает центрам Sn^0 в анионной подрешетке (для нее $\delta = 2.34$ мм/с). Вторая линия отвечает нейтральным U^- -центрам олова Sn^{2+} в катионной подрешетке ($\delta = 3.73$ мм/с для PbS и 3.61 мм/с для PbSe). Отметим, что близкие значения изомерных сдвигов мессбаэровских спектров нейтральных и двукратно ионизованных U^- -центров олова получены и методом абсорбционной мессбаэровской спектроскопии [4]. Изомерные сдвиги и ширины линий Sn^0 и Sn^{2+} мессбаэровских спектров указанных образцов практически не зависят от температуры измерения спектров (80 и 295 К).

Мессбаэровские спектры при 80 К дырочных образцов PbS и PbSe ($p \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$) также представляют собой наложение двух уширенных линий ($G = 1.33$ мм/с) (рис. 2 и 3). Одна из этих линий (площадь под ней составляет $\sim 20\%$ от площади всего спектра и $\delta = 2.34$ мм/с) отвечает центрам Sn^0 в анионной подрешетке. Эта линия преобладала в электронных образцах, но ее интенсивность в дырочных образцах существенно уменьшается. Объясняется это тем, что место локализации примесных атомов сурьмы в решетках PbS и PbSe зависит от характера нарушения стехиометричности материала: в образцах с избытком свинца сурьма локализуется преимущественно в анионной подрешетке,

а в образцах с избытком серы или селена — преимущественно в катионной подрешетке. Вторая линия отвечает двукратно ионизованным U^- -центрам олова Sn^{4+} в катионной подрешетке ($\delta = 1.23$ мм/с для PbS и 1.60 мм/с для PbSe). Изомерные сдвиги и ширины линий Sn^0 и Sn^{2+} мессбауэровских спектров указанных образцов практически не зависят от температуры измерения спектров (80 и 295 К). Следует отметить, что центр Sn^0 в анионной подрешетке PbS и PbSe представляет собой антиструктурный дефект и, как следует из независимости изомерного сдвига линии Sn^0 от типа проводимости материала, зарядовое состояние антиструктурного дефекта не зависит от положения химического потенциала.

Специальным отжигом дырочных образцов PbS: ^{119}Sb и PbSe: ^{119}Sb можно получить мессбауэровские спектры, содержащие одновременно состояния Sn^0 (олово в анионной подрешетке), Sn^{2+} (нейтральный донорный U^- -центр олова в катионной подрешетке) и Sn^{4+} (двукратно ионизованный донорный U^- -центр олова в катионной подрешетке) (см. мессбауэровские спектры образцов с $p \sim 10^{17}$ см $^{-3}$ на рис. 2 и 3). Существенно, что для PbS: ^{119}Sn изомерные сдвиги линий Sn^{2+} и Sn^{4+} указанных спектров практически не зависят от температуры измерения спектров (80 или 295 К), тогда как для PbS: ^{119}Sb повышение температуры измерения спектров сопровождается сближением линий Sn^{2+} и Sn^{4+} (при 295 К для Sn^{2+} и Sn^{4+} изомерные сдвиги

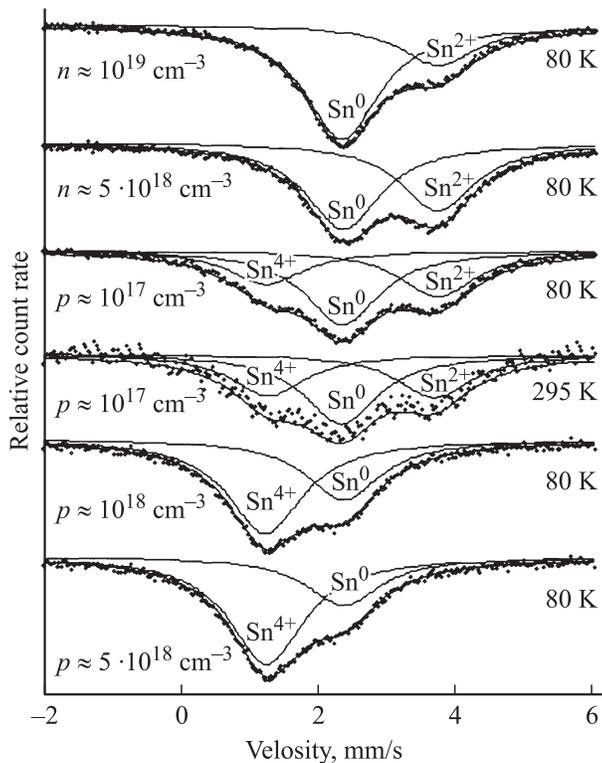


Рис. 2. Мессбауэровские спектры при 80 и 295 К электронных и дырочных образцов PbS: ^{119}Sb с различной концентрацией носителей. Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие $^{119m}\text{Sn}^0$, $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$.

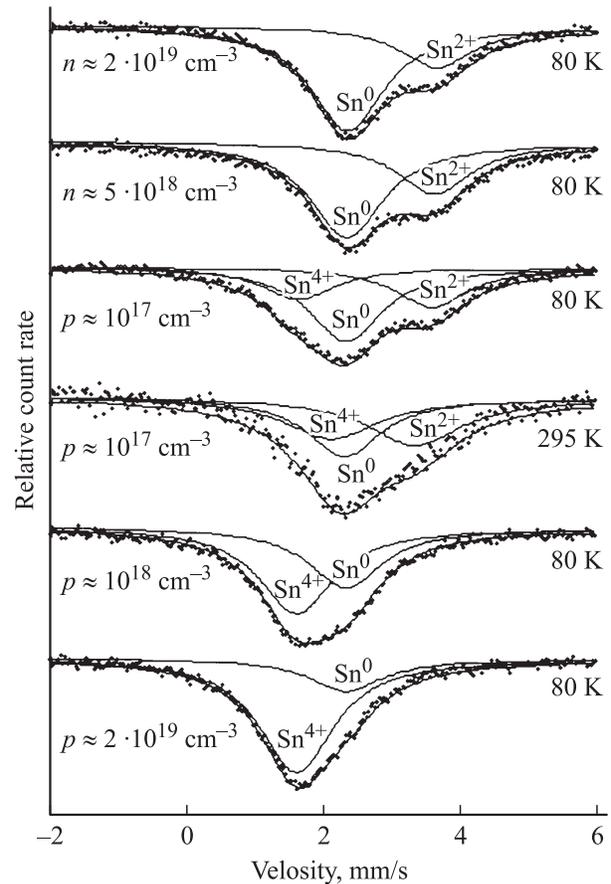


Рис. 3. Мессбауэровские спектры при 80 и 295 К электронных и дырочных образцов PbSe: ^{119}Sb с различной концентрацией носителей. Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие $^{119m}\text{Sn}^0$, $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$.

равны 3.35 и 2.12 мм/с соответственно) и их заметным уширением ($G = 1.71$ мм/с). Все эти факты объясняются процессами электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова. Учитывая малые концентрации примесных атомов ^{119m}Sn , образующихся после радиоактивного распада ^{119}Sb , следует сделать вывод, что электронный обмен реализуется с использованием состояний разрешенных зон.

4. Заключение

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sb (^{119m}Sn) показано, что примесные атомы сурьмы в решетках халькогенидов свинца распределяются между катионными и анионными подрешетками, причем в электронных образцах основная часть сурьмы локализована в анионной подрешетке (и с возрастанием концентрации носителей тока возрастает доля таких атомов сурьмы), а в дырочных образцах основная часть сурьмы локализована в катионной подрешетке (и с возрастанием концентрации носителей тока доля таких атомов возрастает). Атомы олова, образующи-

еся после радиоактивного распада ^{119}Sb , в анионной подрешетке PbS и PbSe (антиструктурное состояние примесного атома) электрически неактивны, тогда как в катионной подрешетке атомы олова образуют донорные U^- -центры. Наблюдался процесс электронного обмена между нейтральными и двукратно ионизованными U^- -центрами олова с использованием состояний разрешенных зон. Атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада ^{119}Sb , в анионной и катионной подрешетках PbTe электрически неактивны.

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, С.И. Бондаревский, Ф.С. Несредин, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТП, **33** (7), 772 (1999).
- [2] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.П. Серегин. ФТП, **37** (12), 1414 (2003).
- [3] N.P. Seregin, P.P. Seregin, S.A. Nemov, A.Yu. Yanvareva. J. Phys.: Condens. Matter, **15**, 7591 (2003).
- [4] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко. *Идентификация U^- -центров в кристаллических и стеклообразных полупроводниках и полуметаллах методом мессбауэровской спектроскопии* (СПб., Наука, 2010).

Редактор Л.В. Шаронова

States of antimony and tin atoms in chalcogenide lead

G.A. Bordovsky, S.A. Nemov*, A.V. Marchenko, A.V. Zaiceva, M.Yu. Kozhokar, P.P. Seregin

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

* Saint-Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract By the Mossbauer spectroscopy method on an isotope ^{119}Sb (^{119m}Sn) it is shown, that impurity atoms of antimony in PbS, PbSe and PbTe lattices are distributed between cation and anion sublattices. In electronic samples the basic part of antimony is localized in the anion sublattice, and in hole samples the basic part of antimony is localized in the cation sublattice. Tin atoms formed after radioactive decay ^{119}Sb , in the anion sublattice of PbS and PbSe (antistructural state) are electrically inactive, whereas in the cation sublattice tin atoms form donor U^- -centers. Process of an electron exchange between neutral and twice ionized U^- -centers of tin with use of the allowed band states was observed. Tin atoms formed after radioactive decay ^{119}Sb , in cation and anion sublattices of PbTe are electrically inactive.