

06

Примесная проводимость стеклообразных полупроводников $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ и $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$

© Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро, Е.И. Теруков

Российский государственный педагогический университет, С.-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 1 июня 2006 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии, оптической спектроскопии и измерения температурной зависимости электропроводности показано, что примесные атомы железа образуют в щели подвижности стекол $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ и $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$ донорные уровни и смещают уровень Ферми, причем это смещение зависит от концентрации железа.

PACS: 72.20.-i

Отсутствие примесной проводимости в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, легированных из расплава, объясняется перестроением в стеклах локального окружения примесных атомов и насыщением всех химических связей [1]. Однако методом высокочастотного сораспыления стекла и примесных атомов переходных металлов на холодную подложку возможно получение „модифицированных стекол“, для которых наблюдаются эффекты примесной проводимости, хотя для стекол, модифицированных непереходными металлами, эффекты примесной проводимости не наблюдались [2]. В связи с этим остается открытым вопрос о роли технологии получения модифицированных стекол в появлении примесной проводимости: либо указанная технология коренным образом трансформирует спектр

электронных состояний в щели подвижности полупроводника (и на фоне этого спектра состояний возникает возможность проявления электрической активности примесными атомами), либо она позволяет стабилизировать в стекле аномально высокие концентрации примесных атомов, существенно превышающие концентрации собственных дефектов стекла (так что не происходит полной компенсации примеси дефектами структуры). В случае реализации последнего варианта нельзя исключить возможность стабилизации примесных атомов в стеклах в электрически активном состоянии при легировании стекол из расплава при условии высокой растворимости примеси. Наиболее вероятно обнаружение таких состояний примесных атомов в стеклах эвтектического состава, для которых, как правило, наблюдается высокая растворимость примесных атомов переходных металлов.

Настоящая работа посвящена изучению состояния примесных атомов железа в стеклообразных полупроводниковых сплавах, близких по составу к эвтектическому ($\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ и $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$), при их легировании из расплава. Для идентификации зарядового состояния примесных атомов использовалась мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{57}Fe . Для обнаружения эффектов примесной проводимости измерялись температурные зависимости электропроводности чистых и легированных полупроводников.

Стеклообразные сплавы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$, $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15-x}\text{Fe}_x\text{S}_{56.5}$, $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$ и $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{56}$ ($x = 0.5, 1.0$ и 2.0) готовились методом сплавления исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах при 1270 K в течение 20 h . Все образцы были рентгеноаморфными и имели характерный раковистый излом.

Электропроводность измерялась четырехзондовым методом в интервале температур $150\text{--}300\text{ K}$. Мессбауэровские спектры снимались при 80 и 295 K с источником $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$, изомерные сдвиги спектров ^{57}Fe — относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{57}Fe в стеклообразных сплавах $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15-x}\text{Fe}_x\text{S}_{56.5}$ и $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{56}$ идентифицированы два зарядовых состояния примесных атомов железа (рис. 1) — $^{57}\text{Fe}^{2+}$ и $^{57}\text{Fe}^{2+}$ (оба спектра представляют собой квадрупольные дублеты, параметры которых сведены в таблице). Параметры мессбауэровских спектров (изомерный сдвиг и квадрупольное расщеп-

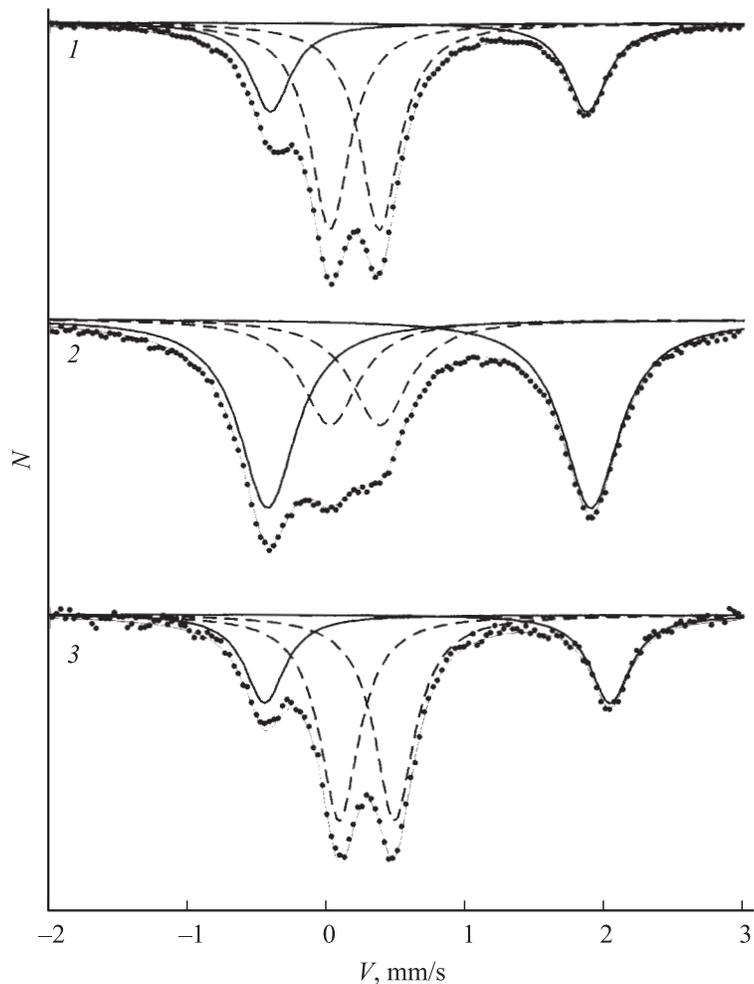


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe при 295 К стеклообразных сплавов $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{13}\text{Fe}_2\text{S}_{56.5}$ (получен в режиме охлаждения расплава на воздухе) 1, $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{13}\text{Fe}_2\text{S}_{56.5}$ (получен выливанием расплава на металлическую плиту) 2, $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{16}\text{FeSe}_{56}$ (получен в режиме охлаждения расплава на воздухе) 3. Сплошной линией обозначен спектр $^{57}\text{Fe}^{2+}$, а пунктиром — спектр $^{57}\text{Fe}^{3+}$. N — относительная скорость счета.

Параметры мессбаэровских спектров примесных атомов ^{57}Fe при 295 К в стеклообразных сплавах $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15-x}\text{Fe}_x\text{S}_{56.5}$ и $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{56}$

Состав сплава	Fe^{3+}		Fe^{2+}		S
	δ , mm/s	Δ , mm/s	δ , mm/s	Δ , mm/s	
$\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}_{56.5}$	0.20	0.36	0.72	2.32	0.22
$\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14}\text{FeS}_{56.5}$	0.19	0.38	0.77	2.37	0.26
$\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{13}\text{Fe}_2\text{S}_{56.5}$	0.18	0.37	0.73	2.30	0.31
$\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{13}\text{Fe}_2\text{S}_{56.5}$ закалка на плиту	0.19	0.36	0.74	2.34	0.64
$\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{16.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_{56}$	0.29	0.40	0.80	2.50	0.24
$\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{16}\text{FeSe}_{56}$	0.31	0.38	0.82	2.54	0.27
Погрешности	± 0.03	± 0.04	± 0.03	± 0.04	± 0.02

Примечание: δ — изомерный сдвиг, G — ширина линии, Δ — квадрупольное расщепление, $S = \frac{S-II}{S-I+S-II}$, $S-I$ и $S-II$ — площади под спектрами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

ление) не зависят от температуры измерения спектров, и это указывает на отсутствие электронного обмена между центрами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Введение железа в стекла сопровождается ростом электропроводности и уменьшением энергии активации электропроводности (рис. 2). Согласно данным термоэдс, проводимость чистого стекла носит дырочный характер, а проводимость легированного стекла — электронный. Однако край оптического поглощения стекол не изменяется при легировании железом. Это позволяет сделать вывод, что энергия активации электропроводности меняется за счет сдвига уровня Ферми. По-видимому, в щели подвижности стекол примесные атомы железа образуют донорные уровни, причем ионы Fe^{2+} отвечают нейтральным, а ионы Fe^{3+} — ионизованным центрам. Электроны донорных уровней железа заполняют локальные состояния в щели подвижности, лежащие выше уровня Ферми, так что происходит сдвиг уровня Ферми от середины щели подвижности (в чистом стекле) к уровню железа (в легированном стекле), причем этот сдвиг определяется концентрацией железа (см. врезку к рис. 2). Тот факт, что при закалке расплава $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{13}\text{Fe}_2\text{S}_{56.5}$ на

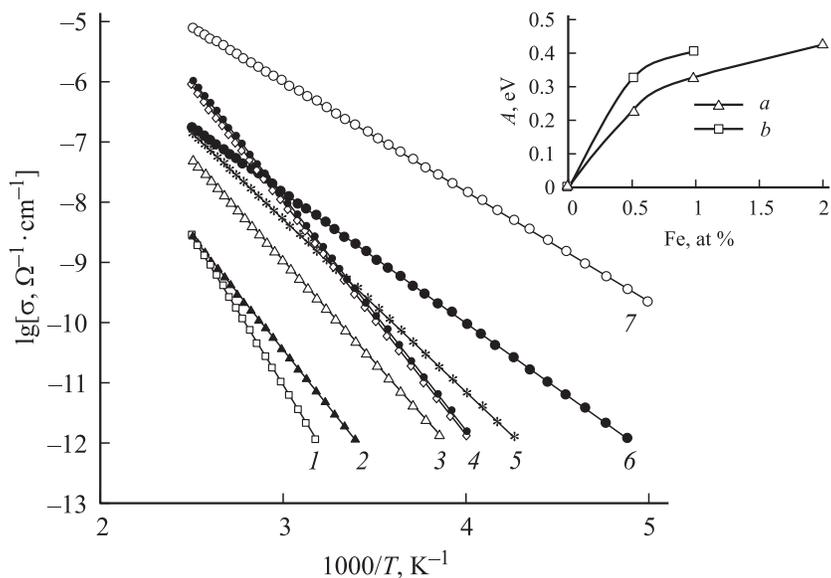


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности стеклообразных сплавов $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ (1), $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}_{56.5}$ (2), $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14}\text{FeS}_{56.5}$ (3), $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{13}\text{Fe}_2\text{S}_{56.5}$ (4), $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{S}_{56}$ (5), $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{16.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_{56}$ (6) и $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{16}\text{FeSe}_{56}$ (7). На врезке показана зависимость сдвига уровня Ферми A (отсчитывается от середины щели подвижности) от концентрации железа в стеклах $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ (a) и $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$ (b).

металлическую плиту доля Fe^{2+} в мессбауэровском спектре возрастает (рис. 1), свидетельствует об уменьшении плотности локализованных состояний над уровнем Ферми для таких режимов получения стекол. Поскольку проводимость чистых и легированных железом стекол носит активационный характер $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_\sigma}{kT}\right]$ и, следовательно, отсутствует прыжковая проводимость, то проводимость стекол осуществляется носителями (электронами), забрасываемыми из-под уровня в делокализованные состояния зоны проводимости.

Таким образом, примесная проводимость может реализоваться в халькогенидных стеклах не только при их модифицировании переходными металлами, но и при легировании из расплава.

Список литературы

- [1] Цэндин К.Д. // Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. СПб.: Наука, 1996. С. 34–113.
- [2] Серегин П.П., Андреев А.А. // Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов. М.: Мир, 1998. С. 294–330.