

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОДНО- И ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© В.Ф.Мастеров, Ф.С.Насрединов, С.А.Немов, П.П.Серегин

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

(Получена 21 июня 1995 г. Принята к печати 5 июля 1995 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  продемонстрирована зависимость зарядового состояния примесных атомов железа в соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  ( $\text{GaP}$ ,  $\text{GaAs}$ ), а также примесных атомов олова в халькогенидах свинца ( $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$ ) и индия ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) от положения химического потенциала в запрещенной зоне полупроводника; идентифицированы нейтральные и ионизованные состояния примесных атомов. Показано, что примесные атомы железа в соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  образуют одноэлектронные уровни, а примесные атомы олова в халькогенидах свинца и индия — двухэлектронные уровни; определен знак корреляционной энергии для двухэлектронных центров олова.

### 1. Введение

Мессбауэровская спектроскопия является эффективным методом исследования примесных атомов в полупроводниках. Параметры мессбауэровских спектров позволяют определять зарядовое состояние примесных атомов, их электронную структуру, симметрию локального окружения и образование различного рода ассоциатов примесных атомов с дефектами решетки. Подавляющая часть таких исследований относится к примесным атомам железа и олова, что в первую очередь объясняется относительной простотой экспериментального исполнения мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , а также ее высокой информативностью именно для этих изотопов [1].

Уже в первых работах, посвященных мессбауэровским исследованиям примесных атомов в таких классических полупроводниках как  $\text{Ge}$  [2],  $\text{Si}$  [3], соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [4,5], были сделаны попытки связать параметры мессбауэровских спектров с положением уровня химического потенциала ( $\chi$ ) в запрещенной зоне материала. Однако они оказались неудачными, что объясняется недостатками в постановке эксперимента [1].

В настоящей работе возможности мессбауэровской спектроскопии используются для идентификации нейтральных и ионизованных состояний примесных атомов, образующих одно- и двухэлектронные уровни в запрещенной зоне полупроводников. В качестве объектов исследования были выбраны соединения  $A^{111}B^V$  (GaP, GaAs), легированные  $^{57}\text{Co}$ , и халькогениды свинца и индия ( $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ), легированные оловом. Использовались эмиссионный ( $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ )) и абсорбционный ( $^{119}\text{Sn}$ ) варианты мессбауэровской спектроскопии.

## 2. Методика эксперимента

Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ) снимались на промышленном спектрометре ЯГРС-4 при 295 К. В качестве стандартного поглотителя использовался  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с поверхностной плотностью  $0.05 \text{ мг/см}^2$  по  $^{57}\text{Fe}$ . Исследуемые образцы GaP и GaAs, легированные  $^{57}\text{Co}$ , служили источниками.

Для исследования были использованы монокристаллические образцы GaP и GaAs *n*- и *p*-типов ( $n \simeq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $p \simeq 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 295 К). На поверхность образца из аммиачного раствора безносительного препарата  $^{57}\text{CoCl}_2$  электролитически осаждался кобальт, и образцы подвергались диффузионному отжигу. После диффузии образцы обрабатывались в смеси HF и  $\text{HNO}_3$  для удаления непродиффундировавшего  $^{57}\text{Co}$ , а затем с поверхности удалялся слой толщиной 150 мкм. Концентрация кобальта составляла  $5 \cdot 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ . Приготовленные таким образом образцы служили мессбауэровскими источниками для изучения состояния примесных атомов в объеме.

Абсорбционные мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  снимались при 80 К на промышленном спектрометре СМ-2201. В качестве стандартного источника использовался  $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ . Исследуемые образцы халькогенидов свинца и индия, легированные оловом, служили поглотителями (поверхностная плотность  $0.1 \text{ мг/см}^2$  по  $^{119}\text{Sn}$ ). За аппаратную ширину спектральной линии  $^{119}\text{Sn}$  принималась ширина мессбауэровского спектра  $^{119}\text{Sn}$  указанного источника с поглотителем  $\text{CaSnO}_3$  при  $\Gamma_{\text{app}} = 0.76(2) \text{ мм/с}$ .

Твердые растворы на основе халькогенидов свинца получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при  $650^\circ\text{C}$  в течение 120 ч. Образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. В качестве донорной примеси использовался избыточный по отношению к стехиометрическому составу («сверхстехиометрический») свинец, а в качестве акцепторных примесей — натрий и таллий. Исходная шихта составлялась в предположении, что примесные атомы олова, натрия и таллия замещают атомы свинца, так что состав образцов может быть записан в виде  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}_{1-z}\text{Te}_z$  и  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}_{1-z}\text{Te}_z$  (здесь А — натрий или таллий).

Монокристаллические образцы сульфида индия были синтезированы методом газотранспортных реакций в парах иода. В качестве источника использовался поликристаллический  $\text{In}_2\text{S}_3$  (стехиометриче-

ский или легированный оловом). Образцы были однофазными и имели структуру  $\beta$ -модификации.

Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ) приводят-ся относительно  $\alpha$ -Fe, а спектров  $^{119}\text{Sn}$  — относительно  $\text{SnO}_2$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

**3.1. Одноэлектронные акцепторные центры железа в GaP и GaAs.** Представления о поведении примесных атомов в полупроводниках достаточно традиционны: при замещении примесным атомом атома решетки в запрещенной зоне полупроводника образуется либо донорный, либо акцепторный уровень, способный при изменении положения ХП отдавать или принимать один электрон (так называемые «одноэлектронные» центры).

Для глубоких центров, например для примесей  $3d$ -металлов, реальная картина более сложна, так как требуется учет взаимодействия между электронами, находящимися на одном центре. Однако число электронов, находящихся на таком центре, хорошо описывается распределением Ферми на некотором уровне с определенной энергией ионизации (которая, впрочем, отличается от энергии электронных термов). В частности, примесные атомы железа и кобальта в широкозонных соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (GaP, GaAs) замещают атомы третьей группы и образуют в запрещенной зоне глубокие акцепторные уровни, лежащие на несколько десятых долей эВ выше вершины валентной зоны [6]. Авторы [7] методом электронного парамагнитного резонанса наблюдали в GaAs, легированным железом, нейтральные акцепторные центры железа  $[\text{Fe}]^0$  с электронной конфигурацией  $3d^5$ .

Растворимость железа в соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  невелика (порядка  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [1]), и поэтому для мессбауэровских исследований возможен лишь эмиссионный вариант спектроскопии: в исследуемые образцы вводится радиоактивный изотоп  $^{57}\text{Co}$ , после распада которого образуется мессбауэровский зонд  $^{57m}\text{Fe}$ , причем в этом случае концентрация атомов железа много меньше концентрации атомов кобальта и положение ХП в запрещенной зоне полупроводника определяется положением энергетических уровней, образуемых примесными атомами кобальта и атомами дополнительной примеси (цинка — для дырочных образцов и теллура — для электронных образцов), а также соотношением концентраций указанных примесей.

Следовательно, только нейтральные центры железа  $[\text{Fe}]^0$  должны наблюдаться в спектрах дырочных образцов (когда ХП находится вблизи вершины валентной зоны), но только ионизованные центры железа  $[\text{Fe}]^-$  — в электронных образцах (когда концентрация доноров больше концентрации кобальта и ХП находится вблизи дна зоны проводимости). Как видно из рис. 1, мессбауэровские спектры дырочных и электронных образцов представляют собой одиночные несколько уширенные линии ( $\Gamma = 0.50(2) \text{ мм/с}$ ) с различающимися изомерными сдвигами в дырочных ( $\delta = 0.36(1) \text{ мм/с}$  для GaP и  $\delta = 0.52(1) \text{ мм/с}$  для GaAs) и в электронных образцах ( $\delta = 0.75(1) \text{ мм/с}$  для GaP и  $\delta = 0.77(1) \text{ мм/с}$  для GaAs). Если справедливо вышеприведенное рассмотрение для

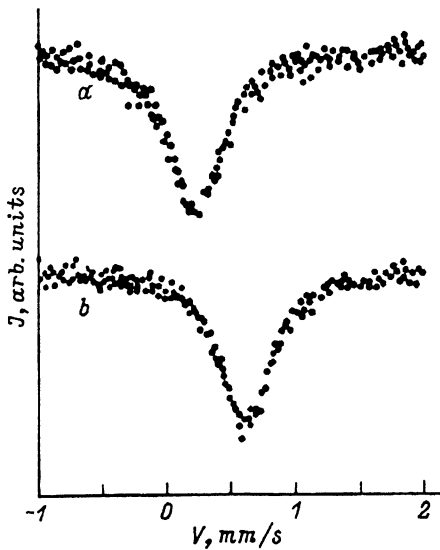


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ) в дырочном (а) и электронном (b) GaP.

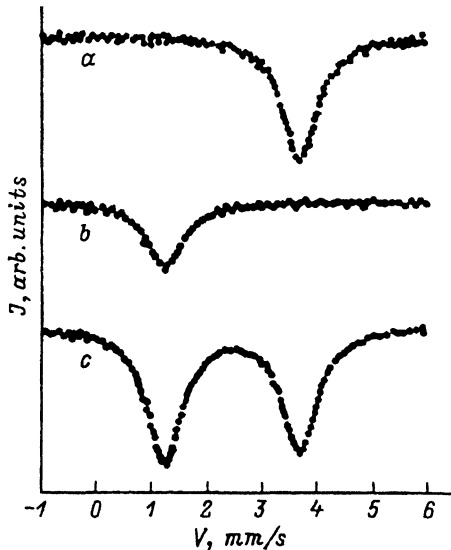


Рис. 2. Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ . Символом А обозначены акцепторы Na или Tl; а —  $x = 0.01$ ,  $y = 0$ ; б —  $x = 0.005$ ,  $y = 0.01$ ; в —  $x = 0.02$ ,  $y = 0.02$ .

примесных атомов кобальта и железа в соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , то линию в спектрах дырочных образцов следует отнести к нейтральным акцепторным центрам железа  $[\text{Fe}]^0$  (изомерный сдвиг  $\delta_n$ ), а линию в спектрах электронных образцов — к ионизованным акцепторным центрам железа  $[\text{Fe}]^-$  (сдвиг  $\delta_i$ ). Величины  $\delta_n$  типичны для изомерных сдвигов мессбауэровских спектров соединений трехвалентного железа с электронной конфигурацией  $3d^5$  и, следовательно, в согласии с данными [7], центры  $[\text{Fe}]^0$  имеют электронную конфигурацию, близкую к  $3d^5$ .

Возрастание изомерного сдвига мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57m}\text{Fe}$ ) при переходе от центров  $[\text{Fe}]^0$  к центрам  $[\text{Fe}]^-$  свидетельствует об уменьшении электронной плотности на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Последнее объясняется тем, что ионизация акцепторного центра железа сопровождается увеличением заселенности  $3d$ -оболочки железа, причем для количественной оценки изменения изомерного сдвига  $\Delta = \delta_n - \delta_i$  можно воспользоваться соотношением

$$\Delta = \alpha (|\Psi_n(0)|^2 - |\Psi_i(0)|^2), \quad (1)$$

где  $\alpha$  — калибровочная константа (согласно [8]  $\alpha = 0.23a_0^{-3}$  мм/с),  $|\Psi_n(0)|^2$ ,  $|\Psi_i(0)|^2$  — электронные плотности на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  для центров  $[\text{Fe}]^0$  и  $[\text{Fe}]^-$ ,  $a_0$  — боровский радиус.

Если приписать центрам  $[\text{Fe}]^0$  электронную конфигурацию  $3d^5$ , а центрам  $[\text{Fe}]^-$  — электронную конфигурацию  $3d^6$ , то, воспользовавшись расчетами  $|\Psi(0)|^2$  авторов [9], можно получить ожидаемое значение  $\Delta^{\text{th}} = 0.58$  мм/с. Эта величина существенно отличается от экспериментальных значений  $\Delta$  как для GaP ( $\Delta = 0.39(2)$  мм/с), так и для

GaAs ( $\Delta = 0.25(2)$  мм/с). Наиболее очевидны две причины расхождения наблюдаемых и расчетных величин  $\Delta$ . Во-первых,  $3d$ -орбитали примесных атомов железа несколько большего размера, чем в свободном атоме. Во-вторых, в расчетах не учтена отличная от нуля заселенность  $4s$ -орбитали железа, которая изменяется при переходе от  $[\text{Fe}]^0$  к  $[\text{Fe}]^-$ .

**3.2. Двухэлектронные донорные центры олова в халькогенидах свинца и индия.** Впервые Хаббард [10] провел теоретический анализ поведения точечных дефектов, способных при взаимодействии с кристаллической решеткой отдавать или принимать два электрона («двухэлектронные центры»). В запрещенной зоне полупроводников в этом случае образуются две полосы локализованных состояний, разделенных на величину внутриатомной энергии (энергия Хаббарда, или корреляционная энергия)

$$U = W - E, \quad (2)$$

где  $E$  и  $W$  — первая и вторая энергия ионизации центра. Если  $U < 0$ , то возникает схема уровней, для обозначения которой приняты термины «двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией» или « $U^-$ -центры». Существенной особенностью  $U^-$ -центров является неустойчивость их промежуточного (однократно ионизованного) зарядового состояния. Каждой паре однократно ионизованных центров энергетически выгодно распастись на один нейтральный и один двукратно ионизованный центры. В равновесии концентрация  $U^-$ -центров в промежуточном зарядовом состоянии всегда экспоненциально (т. е. пропорционально  $\exp(U/2kT)$ ) мала по сравнению с их полной концентрацией.

Идеология  $U^-$ -центров в общем виде была использована Андерсоном [11] для объяснения электрических, оптических и магнитных свойств аморфных материалов, а Кастнер с соавт. [12] модифицировали ее для халькогенидных стеклообразных полупроводников. С  $U^-$ -центрами отождествляются хорошо известные в кристаллических полупроводниках  $A^{III}B^V$  резонансные состояния примеси индия [13] и дискутируется вопрос о принадлежности к  $U^-$ -центрам состояний примеси таллия [14].

Однако несмотря на успешное использование указанных представлений, двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией не наблюдались прямыми экспериментальными методами [15].

### 3.2.1. Халькогениды свинца и твердые растворы на их основе.

3.2.1.1. Сульфид свинца PbS. Олово является изоэлектронной примесью в PbS и, согласно электрическим измерениям, действует как донор [16,17]. Поэтому только нейтральные состояния центров олова  $[\text{Sn}]^0$  должны наблюдаться в образцах  $n$ -типа, когда ХП находится вблизи дна зоны проводимости (заряды центров в обозначениях  $[\text{Sn}]$  приводятся относительно заряда атомов свинца). В качестве таких образцов были выбраны соединения  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$  ( $x = 0.01$ ), содержащие  $\sim 3 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$  сверхстехиометрического свинца. Введение сверхстехиометрического свинца сопровождается появлением электронов проводимости, и поэтому указанные образцы оказались электронными

( $n = 3.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 80 К). Мессбауэровские спектры таких образцов представляют собой одиночные линии (см. рис. 2,а) аппаратной ширины ( $\Gamma = 0.77(2) \text{ мм/с}$ ), изомерный сдвиг которых ( $\delta = 3.70(2) \text{ мм/с}$ ) соответствует двухвалентному олову  $\text{Sn}^{2+}$ .

Только ионизованное состояние центров  $[\text{Sn}]$  должно наблюдаться в компенсированных дырочных образцах, когда ХП находится вблизи верха валентной зоны. В качестве таких образцов были выбраны соединения  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  ( $x = 0.005$ ,  $y = 0.01$ ). Здесь А это акцепторные примеси Na или Tl, которые дают по одной дырке на атом вплоть до концентраций  $p \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Типичный мессбауэровский спектр такого образца представляет собой одиночную линию (см. рис. 2,б) аппаратной ширины ( $\Gamma = 0.78(2) \text{ мм/с}$ ), изомерный сдвиг которой ( $\delta = 1.25(2) \text{ мм/с}$ ) соответствует четырехвалентному олову  $\text{Sn}^{4+}$ . При этом образцы хотя и были  $p$ -типа, но концентрация дырок в них ( $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при 80 К и  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  при 295 К) оказалась значительно ниже концентрации акцепторов.

Мессбауэровские спектры образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$  и  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  могут быть объяснены, если предположить, что примесные атомы олова замещают атомы свинца в кубической решетке PbS и образуют донорные состояния, энергия ионизации которых соответствует уровню в нижней половине запрещенной зоны. Такой вывод согласуется с рентгеноструктурными данными, согласно которым твердые растворы замещения  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$  существуют в области составов  $0 < x < 0.1$  [12]. Таким образом, в мессбауэровских спектрах линия двухвалентного олова  $\text{Sn}^{2+}$  отвечает нейтральным  $[\text{Sn}]^0$ , а линия четырехвалентного олова  $\text{Sn}^{4+}$  — двукратно ионизованным  $[\text{Sn}]^{2+}$  состояниям донорного центра олова  $[\text{Sn}]$  в PbS. Изменяя соотношение концентраций олова и акцепторов (Na или Tl) в PbS, можно получить в мессбауэровском спектре любое контролируемое соотношение интенсивностей линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ . В частности, на рис. 2,с приведен спектр частично компенсированного образца  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  ( $x = 0.02$ ,  $y = 0.02$ , причем  $p = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при 80 К и  $p = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 295 К), который представляет собой суперпозицию двух линий:  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\delta = 3.70(2) \text{ мм/с}$ ) и  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\delta = 1.25(2) \text{ мм/с}$ ) примерно одинаковой интенсивности.

Так как олово в PbS является изоэлектронной примесью, перезарядка такой примеси в зависимости от положения ХП в запрещенной зоне полупроводника само по себе является аномальным явлением. Дополнительная особенность заключается в том, что изомерные сдвиги соответствуют изменению зарядов атомов олова на две единицы. В связи с этим интересна возможность приписать линию в мессбауэровских спектрах, отвечающих ионизованным донорным центрам олова, не четырехвалентному состоянию  $\text{Sn}^{4+}$  (согласно с величиной изомерного сдвига), а трехвалентному состоянию  $\text{Sn}^{3+}$  (это состояние не наблюдается в соединениях олова, но оно не может быть исключено для примесных атомов). Однако такая интерпретация противоречила бы наблюдающейся зависимости относительной интенсивности линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$

$$R = J_n/J_i = f_n N_n / f_i N_i \quad (3)$$

в мессбауэровских спектрах образцов  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$  от соотношения концентрации олова и акцепторов (здесь  $J_n, J_i$  — интенсивности линий в мессбауэровских спектрах, отвечающих нейтральным и ионизованным состояниям донорного центра олова,  $N_n, N_i$  — концентрации этих центров,  $f_n, f_i$  — коэффициенты Мессбауэра для этих центров).

Действительно, выражение для  $R$  может быть записано в виде

$$R = k \frac{f_n}{f_i} \frac{N}{N_a - p} - \frac{f_a}{f_i}, \quad (4)$$

где  $N, N_a$  — концентрация олова и акцептора соответственно,  $k = 1$ , если ионизованный центр олова соответствует  $Sn^{3+}$  (уравнение электронейтральности  $N_n = N_a - p$ ), или  $k = 2$ , если ионизованный центр олова соответствует  $Sn^{4+}$  (уравнение электронейтральности  $2N_n = N_a - p$ ). Экспериментальная зависимость  $R$  от  $N/(N_a - p)$  для твердых растворов  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$  показана на рис. 3. Используются образцы с составом, указанным в таблице.

Основные параметры образцов

$x$	$y$	$N/(N_a - p)$	$R$
$Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$			
$p = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$			
0.02	0.02	1.0	0.92(5)
0.0125	0.02	0.625	0.30(5)
0.005	0.01	0.50	0.00(5)
$Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$			
$p = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$			
0.01	0.01	1.19	1.25(5)
0.02	0.02	1.11	1.20(5)
0.01	0.02	0.56	0.16(5)

Видно, что экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью (4) с  $k = 2$  (причем величиной  $p$  можно пренебречь, так как  $p \ll N_a$ ). Следовательно, ионизованным донорным центрам олова в  $PbS$  отвечает четырехвалентное состояние  $Sn^{4+}$ . Экстраполяция экспериментальной прямой к  $N/(N_a - p) = 0$  позволяет определить  $f_n/f_i = 0.93(2)$ .

Таким образом, примесные атомы олова в  $PbS$  находятся в регулярных узлах катионной подрешетки и являются двухэлектронными донорами  $[Sn]^{2+}$ . Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов линии  $Sn^{3+}$  указывает на то, что олово образует в  $PbS$  двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией, т. е. энергия однократной ионизации этих центров больше, чем половина энергии его двукратной ионизации. Наконец, дырочный характер проводимости и отсутствие вырождения

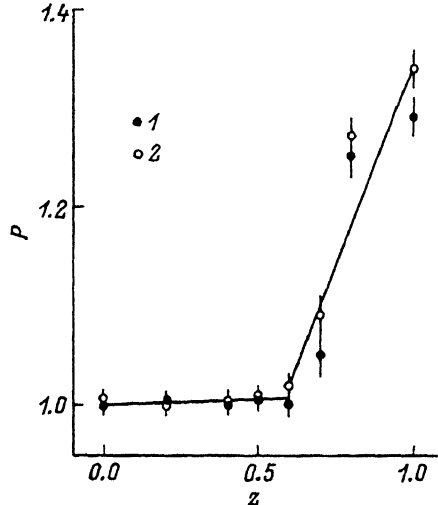
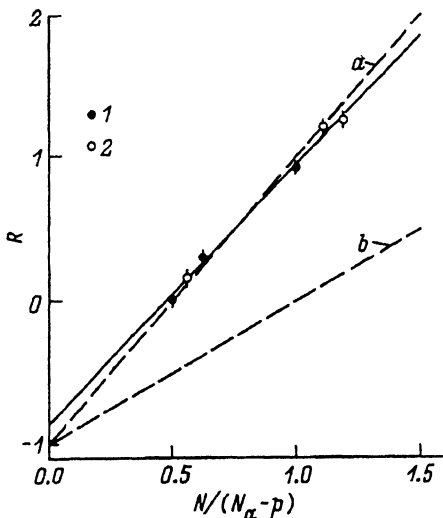


Рис. 3. Зависимость  $R$  (относительной интенсивности линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ ) от  $N/(N_a - p)$  для  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  (1) и  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$  (2). Штриховые линии показывают теоретические зависимости для случаев, когда олово является двухэлектронным (а) и одноэлектронным (б) центром. Сплошная линия проведена через экспериментальные точки по методу наименьших квадратов.

Рис. 4. Зависимость отношения  $P = N_n/N_i$  от  $z$  для твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{S}_{1-z}\text{Se}_z\text{Sn}_x\text{A}_y$ . Символ А — то же, что и на рис. 2. Составы по примесям равны ( $x = y$ ) и составляют: 1 — 0.01, 2 — 0.02.

для образцов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  указывает на то, что XII, связанный с системой донорных уровней олова, находится в нижней половине запрещенной зоны полупроводника (а, следовательно, и донорные уровни олова находятся в нижней половине запрещенной зоны).

3.2.1.2. С е л е н и д с в и н ц а  $\text{PbSe}$ . Только нейтральное состояние донорных центров олова в  $\text{PbSe}$  наблюдается в электронных образцах (не легированных акцепторной примесью). В частности, мессбауэровский спектр образца  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  ( $x = 0.01$ ,  $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 80 и 295 К) представляет собой одиночную линию, изомерный сдвиг которой ( $\delta = 3.65(2) \text{ мм/с}$ ) отвечает двухвалентному олову  $\text{Sn}^{2+}$ . Этот спектр относится к нейтральным донорным центрам олова  $[\text{Sn}]^0$ .

Для компенсированного дырочного образца  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$  ( $N_a = 2N$ ,  $x = 0.01$ ,  $y = 0.02$ ,  $p = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при 80 и 295 К) экспериментальный спектр представляет собой не одиночную линию, соответствующую  $[\text{Sn}]^{2+}$ , а суперпозицию линий  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\delta = 1.58(2) \text{ мм/с}$ ) и  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\delta = 3.63(2) \text{ мм/с}$ ), причем  $R = 0.16(5)$ . Полностью ионизованные центры олова могут быть получены только в образцах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$ , в которых концентрация акцепторов существенно превышает удвоенную концентрацию доноров. В частности, в мессбауэровском спектре образца с  $x = 0.005$ ,  $y = 0.02$  присутствует только линия  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\delta = 1.52(2) \text{ мм/с}$ ,  $\Gamma = 0.76(2) \text{ мм/с}$ ). Такая ситуация объясняется тем, что для  $\text{PbSe}$  система уровней, связанная с центрами олова, находится на фоне валентной зоны. Это приводит к тому, что и XII, привязанный



частично заполненному уровню олова, также находится в валентной зоне, а концентрация дырок оказывается сравнимой с концентрацией акцепторов. Поэтому для описания зависимости  $R$  от концентраций олова и акцепторов, типа (4), в отличие от твердых растворов на основе PbS необходимо учитывать концентрацию дырок. Для построения экспериментальной зависимости на рис. 3 использованы составы  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$ , указанные в таблице.

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные для  $Pb_{1-x}Sn_xA_ySe$  хорошо описываются зависимостью (4) с  $k = 2$ . Экстраполяция зависимости (4) на рис. 3 к  $N/(N_a - p) = 0$  позволяет определить отношение  $f_n/f_i = 0.93(1)$ , причем это отношение одинаково для PbS и PbSe. Таким образом, для четырехвалентного состояния  $Sn^{4+}$  коэффициент Мессбауэра оказывается выше, чем для двухвалентного состояния  $Sn^{2+}$ . Этот факт не является неожиданным, так как всегда для соединений четырехвалентного олова величины  $f$  больше, чем для однокатионных соединений двухвалентного олова.

**3.2.1.3. Т е л л у р и д с в и н ц а PbTe.** Наряду с оловом дополнительно вводилась акцепторная примесь (Na или Tl). Содержание олова варьировалось в пределах  $0.005 < x < 0.03$ , дополнительный акцептор вводился в количествах  $0 < y < 0.02$ . Все образцы обладали дырочной проводимостью с концентрацией дырок  $p \simeq 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Оказалось, что при любых соотношениях концентраций олова и акцепторов в мессбауэровских спектрах наблюдается только одна линия, отвечающая двухвалентному олову  $Sn^{2+}$ . Это означает, что энергетические уровни олова лежат на фоне состояний валентной зоны глубоко под уровнем ХП, глубже максимально допустимых значений ХП в PbTe, легированном Tl или Na (т. е. больше 0.2 эВ относительно вершины валентной зоны в точке  $L$  зоны Бриллюэна).

**3.2.1.4. Т в е р д ы е р а с т в о р ы  $PbS_{1-z}Se_z$ .** Таким образом, мы установили, что в PbS и PbSe изоэлектронная примесь олова является двухэлектронным донором с отрицательной корреляционной энергией. Переход от PbS к PbSe сопровождается изменением относительно вершины валентной зоны положения энергетических уровней, связанных с центром олова: в PbS эти уровни лежат в нижней половине запрещенной зоны, а в PbSe — на фоне валентной зоны. Естественно, возникает вопрос о положении этих уровней в твердых растворах  $PbS_{1-z}Se_z$ . Для ответа на этот вопрос мы исследовали твердые растворы  $PbS_{1-z}Se_z : (Sn, A)$  ( $z = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0$ ), для которых выдерживались одинаковые концентрации олова ( $x$ ) и акцепторной примеси  $A$  ( $y$ ):  $x = y = 0.02$  или  $x = y = 0.01$ . Символом  $A$  обозначены натрий, таллий. Все образцы имели дырочную проводимость, причем для составов с  $z < 0.6$  концентрация носителей зависела от температуры, а в составах с  $z > 0.7$  газ носителей заряда был вырожденным. Для выбранного соотношения концентраций олова и акцепторов можно ожидать в мессбауэровских спектрах две линии ( $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$ ) одинаковой интенсивности. Однако оказалось, что для всех составов  $R \neq 1.00$ . Может быть две причины отклонения  $R$  от значения 1.00: во-первых, различие величин  $f_n$  и  $f_i$  и, во-вторых, существенная концентрация дырок в том случае, если уровни олова лежат на фоне валентной зоны. Если использовать определенное выше отношение  $f_n/f_i = 0.93$ , то для твердых растворов  $PbS_{1-z}Se_z$  можно определить величину отно-

шения  $P = N_n/N_i$ . Как видно из рис. 4, для  $z < 0.6$  имеем  $P = 1.00(1)$ , т.е. для твердых растворов с  $z < 0.6$  уровни олова лежат в нижней половине запрещенной зоны. Для  $z > 0.7$  имеем  $P > 1$  (см. рис. 4), т.е. для твердых растворов с  $z > 0.7$  уровни лежат на фоне валентной зоны. Таким образом, мессбауэровская спектроскопия позволяет качественно устанавливать положение энергетических уровней, образуемых примесными атомами олова в твердых растворах  $PbS_{1-z}Se_z$ .

**3.2.1.5. Твердые растворы  $PbTe_{1-z}S_z$ .** Учитывая, что состояния олова в  $PbTe$  находятся глубоко в валентной зоне, а в  $PbS$  — в запрещенной зоне, можно ожидать их смещения в окрестности уровня XII в твердых растворах  $PbTe_{1-z}S_z$ . Для фиксации положения XII наряду с оловом вводилась примесь Tl, создающая относительно узкую полосу частично заполненных резонансных состояний в валентной зоне, энергетическое положение которой слабо зависит во всем диапазоне составов твердых растворов.

Оказалось, что в мессбауэровских спектрах твердых растворов с содержанием серы  $z > 0.15$  наблюдаются две линии, соответствующие двух- и четырехвалентному олову (например, мессбауэровский спектр образца  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yTe_{0.8}S_{0.2}$  ( $x = 0.01$ ,  $y = 0.02$ ) представляет собой суперпозицию линий  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$ , причем для  $Sn^{2+}$   $\delta = 3.67(2)$  мм/с, для  $Sn^{4+}$   $\delta = 1.58(2)$  мм/с и  $R = 0.67(5)$ ). Таким образом, создавая твердые растворы  $PbTe_{1-z}S_z : Sn$ , удается «поднять» из глубины валентной зоны примесные состояния олова к уровню XII и наблюдать эффекты, связанные с изменением зарядового состояния олова.

**3.2.2. Сульфид индия  $In_2S_3$ .** Температурная зависимость электропроводности  $In_2S_3$ , выращенного из стехиометрического источника, описывается двумя экспонентами с энергиями активации 0.45 и 0.20 эВ (см. рис. 5). Отжиг такого образца в парах серы (700°C в течение 3 ч) приводит к изменению энергий активации электропроводности (0.33 и 0.12 эВ). Легирование  $In_2S_3$  оловом (0.5 ат%) приводит к резкому увеличению электропроводности, причем энергия активации для таких образцов равна 0.1 эВ (рис. 5).

Мессбауэровский спектр образца состава  $In_2S_3 + 0.5$  ат% Sn представляет собой суперпозицию двух компонент (рис. 6, кривая *a*) — одиночной линии (с изомерным сдвигом  $\delta = 3.75(2)$  мм/с) и квадрупольного дублета (с изомерным сдвигом  $\delta = 1.10(2)$  мм/с и квадрупольным расщеплением  $W = 0.70(3)$  мм/с, обе компоненты имеют несколько уширенные линии с  $\Gamma = 0.90(3)$  мм/с). Первый спектр следует отнести к центрам  $Sn^{2+}$  в правильных тетраэдрических позициях, а второй — к центрам  $Sn^{4+}$  в слабо искаженных октаэдрических позициях решетки  $In_2S_3$ .

Отжиг образцов  $In_2S_3$ , легированных оловом в парах серы, сопровождается уменьшением электропроводности до значений, меньших, чем у нелегированных образцов, причем наблюдаются две энергии активации — 0.32 и 0.20 эВ (рис. 5, кривая *d*). Одновременно отжиг приводит к исчезновению в мессбауэровском спектре линии, отвечающей  $Sn^{2+}$  (рис. 6, кривая *b*).

Таким образом, примесь олова оказывается электрически активной в кристаллах  $In_2S_3$ , что само по себе является неожиданным фактом, так как  $In_2S_3$  принадлежит к числу так называемых полупроводников со стехиометрическими вакансиями, в которых отсутствует влияние

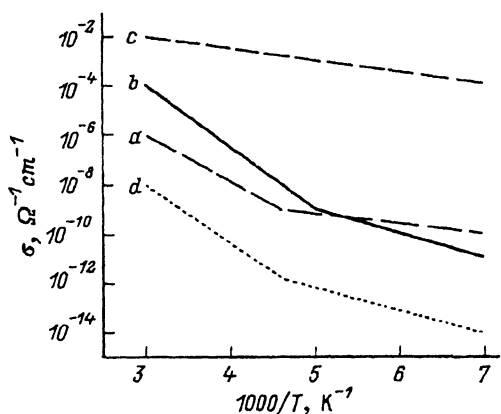


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости  $\text{In}_2\text{S}_3$  (a),  $\text{In}_2\text{S}_3$  после отжига в парах серы (b),  $\text{In}_2\text{S}_3 + 0.5\%\text{Sn}$  (c),  $\text{In}_2\text{S}_3 + 0.5\%\text{Sn}$  после отжига в парах серы (d).

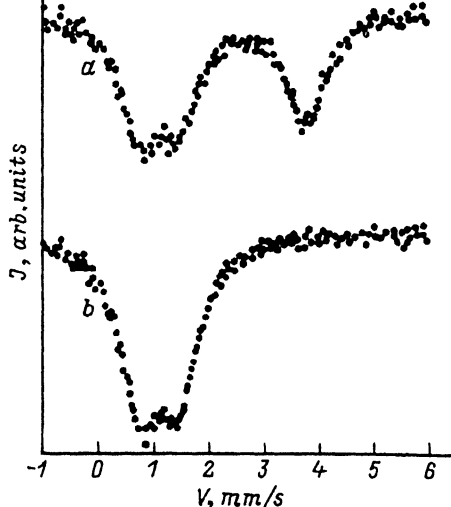


Рис. 6. Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{In}_2\text{S}_3 + 0.5\%\text{Sn}$  (a) и  $\text{In}_2\text{S}_3 + 0.5\%\text{Sn}$  после отжига в парах серы (b).

примесей на электрические свойства, и, в частности, нелегируемость  $\text{In}_2\text{S}_3$  была продемонстрирована авторами [18] на примере примесей меди, кадмия и фосфора. Поскольку заряды двух состояний олова в  $\text{In}_2\text{S}_3$  различаются на  $2e$  и оба состояния наблюдаются одновременно в одном образце, заманчиво предположить, что олово в  $\text{In}_2\text{S}_3$  образует двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией, подобные центрам олова в халькогенидах свинца. Однако такой интерпретации противоречит тот факт, что центры  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  находятся в решетке  $\text{In}_2\text{S}_3$  в различных кристаллографических положениях. Правильнее считать тетраэдрические центры  $\text{Sn}^{2+}$  однократно ионизованными акцепторами  $[\text{Sn}]^-$ , а октаэдрические центры  $\text{Sn}^{4+}$  — однократно ионизованными донорами  $[\text{Sn}]^+$  (степень ионизации примесных центров  $[\text{Sn}]$  определяется при этом относительно ионов  $\text{In}^{3+}$  в тех же положениях). Равновесие между ионами  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  устанавливается при росте кристалла. Отжиг легированного образца в парах серы приводит к уменьшению концентрации анионных вакансий, являющихся центрами захвата электронов, и, как следствие, к росту концентрации ионизованных донорных центров олова. Указанные свойства примесных центров олова в  $\text{In}_2\text{S}_3$  позволяют рассматривать их в качестве кристаллических аналогов заряженных дефектов, предложенных в [13] для описания электрических свойств халькогенидных стекол.

#### 4. Заключение

В результате проведенного исследования продемонстрирована зависимость зарядового состояния примесных атомов железа в соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и примесных атомов олова в халькогенидах свинца и индия от положения уровня химического потенциала в полупроводнике,

идентифицированы нейтральные и ионизованные состояния примесных атомов, показано, что примесные атомы железа в соединениях  $A^{III}B^V$  образуют одноэлектронные уровни, а примесные атомы олова в халькогенидах свинца и индия — двухэлектронные уровни, определен знак корреляционной энергии Хаббарда для двухэлектронных центров олова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-16957-а).

### Список литературы

- [1] А.Р. Регель, П.П. Серегин. ФТП, **18**, 1153 (1984).
- [2] P.C. Norem, G.K. Wertheim. J. Phys. Chem. Sol., **23**, 1111 (1962).
- [3] G. Bemsii, J.C. Fernandes. Phys. Lett. A, **131**, 231 (1970).
- [4] G. Bemsii, J.C. Fernandes. Phys. Lett., **6**, 10 (1963).
- [5] Г.Н. Белозерский, Ю.А. Немилов, С.Б. Томилов. ФТТ, **7**, 3607 (1965).
- [6] A. Zunger. Sol. St. Phys., **39**, 275 (1986).
- [7] M. de Wit, T.L. Estle. Phys. Rev., **132**, 195 (1963).
- [8] K.T. Duff. Phys. Rev., **9**, 66 (1974).
- [9] J. Blomquist. J. Chem. Phys., **55**, 141 (1971).
- [10] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc., **A277**, 237 (1964).
- [11] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1976).
- [12] A. Kastner. Phys. Rev. Lett., **37**, 1504 (1976).
- [13] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [14] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).
- [15] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [16] Л.В. Прокофьева, М.Н. Виноградова, С.В. Зарубо. ФТП, **14**, 2201 (1980).
- [17] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$*  (М., Наука, 1975).
- [18] W. Rehwald, G. Harbeker. J. Phys. Chem. Sol., **26**, 1307 (1965).

Редактор Т.А. Полянская

## Identification of one- and two-electron impurity centers in semiconductors by the Mössbauer spectroscopy

V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, S.A. Nemov, P.P. Seregin

State Technical University, 195251 St.Petersburg, Russia

The  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopies showed the dependence of the impurity charge state on the Fermi level position within the forbidden gap of the semiconductor for iron impurity atoms in  $A^{III}B^V$  compounds (GaAs, GaP) as well as for tin impurities in the lead ( $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$ ) and indium ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) chalcogenides. Neutral and ionized states of the impurities have been identified. An activity of iron in  $A^{III}B^V$  compounds as a one-charged acceptor was confirmed. Tin impurities in the lead and indium chalcogenides were shown to form two-electron centers. The sign of the Hubbard energy for tin two-electron centers was found.