

Электрическая активность изоэлектронной примеси германия в халькогенидах свинца

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

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

(Получена 17 июня 1996 г. Принята к печати 1 июля 1996 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn показано, что в PbS и PbSe изоэлектронная примесь германия является двухэлектронным донором, причем энергетические уровни германия лежат выше уровней, образуемых в этих полупроводниках примесными атомами олова.

Методом мессбауэровской спектроскопии ^{119}Sn было установлено, что изоэлектронная примесь олова в халькогенидах свинца (PbS , PbSe) является двухэлектронным донором: легирование твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ акцепторной примесью (натрий, галлий) сопровождается переходом части атомов олова из двухвалентного Sn^{2+} в четырехвалентное Sn^{4+} состояние [1]. В PbSe энергетические уровни, связанные с центрами олова, находятся в нижней половине запрещенной зоны, а в PbS — в валентной зоне [1]. Можно ожидать аналогичного поведения в халькогенидах свинца и изоэлектронной примеси германия. Наиболее естественным для обнаружения этого эффекта в PbS и PbSe было бы использование мессбауэровской спектроскопии ^{73}Ge . Однако из-за экспериментальных трудностей проведения таких исследований в настоящей работе проведено изучение электрической активности примеси германия в PbS и PbSe методом мессбауэровской спектроскопии ^{119}Sn . Основная идея работы заключается в том, что в легированных одновременно оловом, германием и акцепторами халькогенидах свинца ($\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{A}_y\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{A}_y\text{Se}$) присутствие электрически активных донорных центров германия должно при определенных условиях изменить в мессбауэровских спектрах ^{119}Sn соотношение между интенсивностями линий нейтральных и ионизованных центров олова по сравнению с образцами, легированными только оловом и акцепторной примесью.

Синтез образцов проводили по методике, описанной в [1], причем исследовались однофазные образцы, для которых $N(\text{Sn}) + N(\text{Ge}) = N(\text{A})$ (здесь $N(\text{Sn})$, $N(\text{Ge})$, $N(\text{A})$ — концентрации олова, германия и акцепторов соответственно). Мессбауэровские спектры ^{119}Sn снимались при 80 К на спектрометре CM 2201 с источником $\text{Ca } ^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. Типичные спектры приведены на рис. 1 и 2.

Мессбауэровский спектр образца PbS , содержащего только олово и акцептор, представляет собой наложение двух линий примерно одинаковой интенсивности, отвечающих Sn^{2+} (нейтральный центр олова) и Sn^{4+} (двукратно ионизованный донорный центр олова) (см. рис. 1,а). Отношение концентраций $N(\text{Sn}^{2+})$

и $N(\text{Sn}^{4+})$ может быть определено из отношения площадей S под соответствующими спектрами:

$$S(\text{Sn}^{2+})/S(\text{Sn}^{4+}) = \left[f(\text{Sn}^{2+})/f(\text{Sn}^{4+}) \right] \times \left[N(\text{Sn}^{2+})/N(\text{Sn}^{4+}) \right], \quad (1)$$

причем, согласно [1], отношение коэффициентов Мессбауэра f для центров Sn^{2+} и Sn^{4+} при 80 К равно 0.93(1). В частности, для спектра на рис. 1,а при 80 К получено $R = N(\text{Sn}^{4+})/N(\text{Sn}) = 0.50(2)$, что соответствует ионизации половины атомов олова, как этого и следовало ожидать для двухэлектронного донора.

Постепенное замещение в PbS примесных атомов на германий приводит к уменьшению интенсивности спектра Sn^{4+} (см. рис. 1,б), а в спектрах образцов, для которых $N(\text{Ge}) > N(\text{Sn})$, наблюдается только линия Sn^{2+} (рис. 1,с). Это, очевидно, свидетельствует о донорной активности примесных атомов германия.

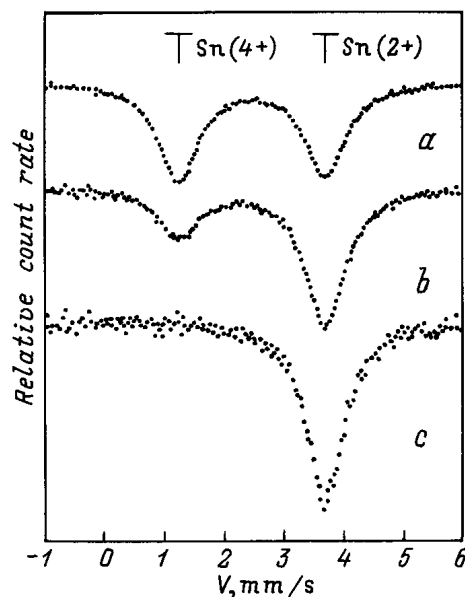


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$: $z = 0$ (а), 0.005 (б), 0.01 (с). Показаны положения спектров Sn^{2+} и Sn^{4+} .

Уравнение электронейтральности для твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_{x-z}Ge_zA_yS$ может быть записано как

$$2N(Sn^{4+}) + nN(Ge) + p - N(A) = 0, \quad (2)$$

где n — заряд центров германия, а p — концентрация дырок. Тогда для исследованных нами составов с $x = y$ выражение для R имеет вид

$$R = 1/2 + (1 - n)z/2(x - z) = p/2(x - z). \quad (3)$$

На рис. 3 показаны рассчитанные зависимости R от отношения концентраций германия и олова $z/(x - z)$ в PbS для равных зарядов центров германия. В расчетах учтено, что при $R < 1$ концентрацией дырок можно пренебречь, так как уровень Ферми находится в запрещенной зоне. Если $n = 0$ (германий электрически неактивен или его энергетические уровни находятся ниже уровней олова), то рост концентрации германия должен приводить к увеличению R до тех пор, пока при $z/(x - z) = 1$ не наступит полная ионизация всех центров олова. Если $n = 1$ (германий — одноэлектронный донор, а его уровни выше уровней олова), то R не меняется при изменении концентрации германия. Если $n = 2$ (германий, как и олово, — двухэлектронный донор, а его уровни выше уровней олова), то R уменьшается с ростом концентрации германия до тех пор, пока при $N(Ge) = N(Sn)$ ($z/(x - z) = 1$) все олово не перейдет в нейтральное состояние, а далее следует учитывать уменьшение n за счет неполной ионизации центров германия. Помещение на рис. 3 экспериментальные значения R для твердых растворов $Pb_{0.96}Sn_{0.2-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}S$

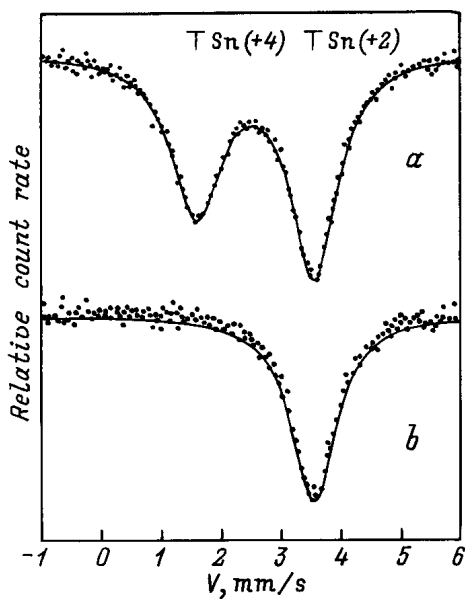


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn твердых растворов $Pb_{0.96}Sn_{0.02-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}Se$: $z = 0$ (a), 0.01 (b).

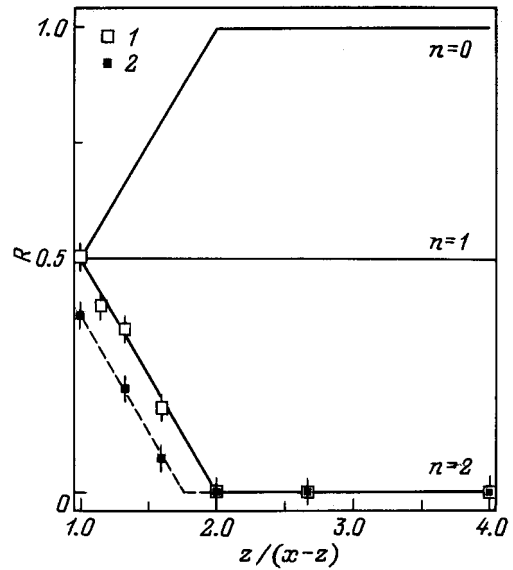


Рис. 3. Расчетные зависимости R от отношения концентраций германия и олова $z/(x - z)$ (сплошные линии). Точки — экспериментальные значения R для $Pb_{0.96}Sn_{0.2-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}S$ (1) и для $Pb_{0.96}Sn_{0.2-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}Se$ (2).

указывают на то, что изоэлектронная примесь германия в PbS является двухэлектронным донором, а ее энергетические уровни лежат выше уровней олова.

Электрическая активность наблюдается и для примесных атомов германия в PbSe. Как видно из рис. 2, а, легирование PbSe только словом и акцепторной примесью приводит к появлению в мессбауэровском спектре линий, отвечающих Sn^{2+} и Sn^{4+} . Существенное различие в интенсивностях этих линий объясняется тем, что энергетические уровни, связанные с центрами олова, лежат в валентной зоне, а величина R зависит не только от концентрации акцепторов (как это было для PbS), но и от концентрации дырок. Замещение слова на германий сопровождается уменьшением интенсивности линии Sn^{4+} , и для $N(Ge) > N(Sn)$ в спектре остается только линия Sn^{2+} (см. рис. 2, b). Экспериментальные точки на рис. 3 для твердых растворов $Pb_{0.96}Sn_{0.2-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}Se$ в области $N(Ge) < N(Sn)$ ложатся на кривую (она проведена пунктиром), проходящую ниже кривой для $Pb_{0.96}Sn_{0.2-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}S$ из-за влияния дырок, но имеющую близкий наклон. Это, очевидно, свидетельствует о том, что и в PbSe изоэлектронная примесь германия является двухэлектронным донором, а энергетические уровни германия лежат выше уровней олова.

По всей видимости германий и в PbS и в PbSe образует, как и олово, центры с отрицательной корреляционной энергией, что, впрочем, требует специальных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16957а).

Список литературы

[1] В.М. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **30**, 840 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Electrical activity of isoelectronic germanium impurities in lead chalcogenides

*V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, S.A. Nemov,
P.P. Seregin, A.V. Ermolaev, S.M. Irkaev*

State Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia