

# Энергия Хаббарда для двухэлектронных центров олова в твердых растворах $PbS_{1-z}Te_z$

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

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

(Получена 24 декабря 1998 г. Принята к печати 28 декабря 1998 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}Sn$  показано, что изовалентная примесь олова в твердых растворах  $PbS_{1-z}Te_z$  является двухэлектронным донором с отрицательной корреляционной энергией, причем энергетические уровни, связанные с центрами олова, лежат на фоне континуума валентной зоны. Проведена оценка энергии Хаббарда  $U$  для примесных атомов олова в  $PbS_{1-z}Te_z$  ( $|U| > 0.2$  эВ), которая оказалась существенно больше, чем для аналогичных центров олова в твердых растворах  $PbS_{1-z}Se_z$  ( $|U| = 0.058$  эВ).

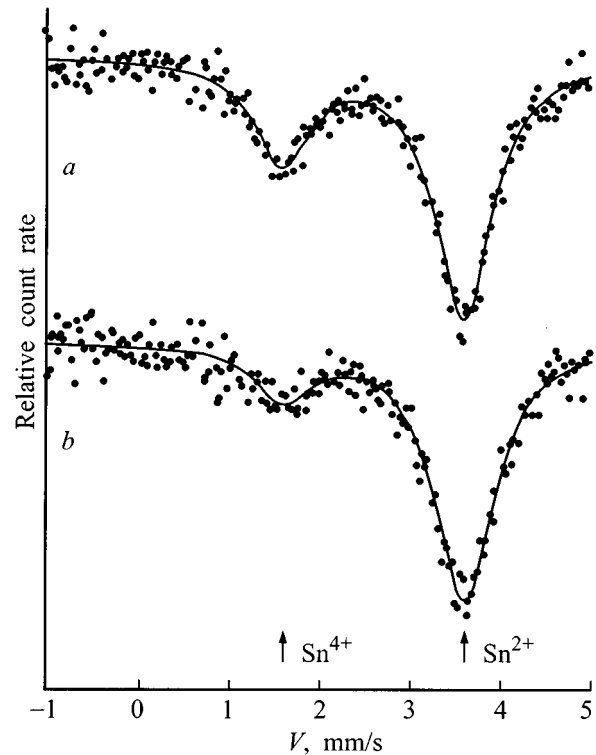
Согласно данным мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}Sn$  олово в  $PbS$ ,  $PbSe$  и твердых растворах на их основе  $PbS_{1-z}Se_z$  является двухэлектронным донором с отрицательной корреляционной энергией (энергией Хаббарда) [1]. В  $PbS$  энергетические уровни, создаваемые центрами олова, лежат в нижней половине запрещенной зоны, тогда как в твердых растворах  $PbS_{1-z}Se$  по мере возрастания  $z$  уровни олова опускаются и при  $z > 0.7$  попадают в валентную зону (оставаясь выше уровней, образуемых акцепторными центрами натрия и таллия, которые используются для управления положением химического потенциала в твердых растворах  $PbS_{1-z}Se_z$ ) [1].

Попытки наблюдения электрической активности центров олова в  $PbTe$  не были успешными из-за того, что энергетические уровни олова лежат на фоне состояний валентной зоны ниже достижимых значений химического потенциала в этом материале. В твердых растворах  $PbS_{1-z}Te_z$  уровни олова "поднимаются" из глубины валентной зоны и оказывается возможным наблюдать эффекты, связанные с изменением зарядового состояния олова [1]. В настоящей работе представлены результаты определения положения энергетических уровней олова в твердых растворах  $PbS_{1-z}Te_z$  и значения энергии Хаббарда. Синтез образцов для исследований и методика измерения мессбауэровских спектров  $^{119}Sn$  описаны в [1].

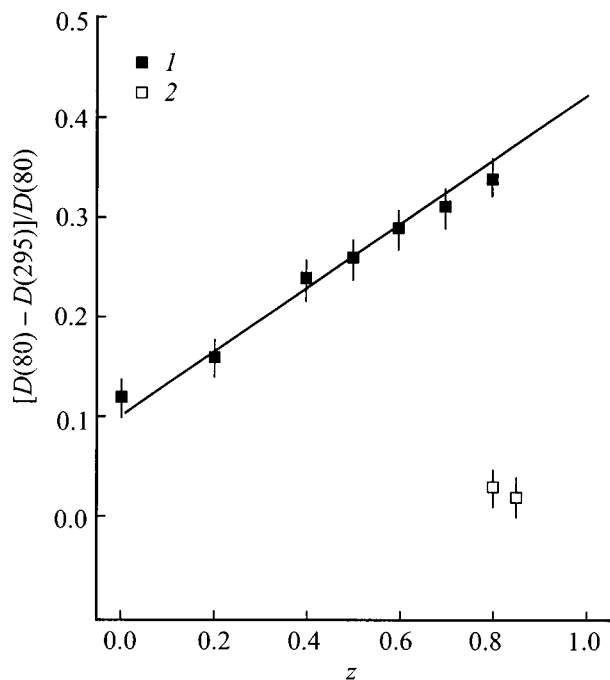
На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  твердых растворов  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS_{1-z}Te_z$  при температуре  $T = 80$  К. Для частично компенсированных образцов ( $0 < y < 2x$ ) мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  при  $T = 80$  К представляют собой наложение двух линий, изомерные сдвиги которых отвечают  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$ , причем доля центров  $Sn^{4+}$   $P = N(Sn^{4+}) / \{N(Sn^{2+}) + N(Sn^{4+})\}$  (здесь  $N(Sn^{2+})$  и  $N(Sn^{4+})$  — концентрации центров  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$  соответственно) пропорциональна  $[N(A) - p]$ , где  $N(A)$  и  $p$  — концентрации акцепторов и дырок в образцах. Последняя изменялась в пределах  $10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и не зависела от температуры в интервале от 80 до 295 К, что свидетельствует о том, что в твердых растворах

$PbS_{1-z}Te_z$  химический потенциал, привязанный к частично ионизированным донорным уровням олова, находится ниже потолка валентной зоны.

Таким образом, олово в  $PbS_{1-z}Te_z$  является двухэлектронным донором: ионы  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$  отвечают соответственно нейтральному ( $[Sn]^0$ ) и двукратно ионизованному ( $[Sn]^{2+}$ ) центрам олова. Электронные состояния, связанные с оловом, находятся на фоне состояний валентной зоны, но имеют энергию больше, чем акцепторные состояния примесей таллия и натрия. Отсутствие в мессбауэровских спектрах состояний, отвечающих однократно



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  при  $T = 80$  К для твердых растворов  $Pb_{0.95}Sn_{0.03}Tl_{0.02}S_{0.2}Te_{0.8}$  (a) и  $Pb_{0.95}Sn_{0.03}Tl_{0.02}S_{0.15}Te_{0.85}$  (b). Показаны положения спектров  $Sn^{4+}$  и  $Sn^{2+}$ .



**Рис. 2.** Зависимости от  $z$  относительного изменения расстояния между линиями  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  при повышении температуры от 80 до 295 К для твердых растворов  $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}_{1-z}\text{Se}_z$  (1) и  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.03}\text{Pb}_{0.02}\text{S}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$  (2).  $D(80)$ ,  $D(295)$  — расстояния (в мм/с) между линиями  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  при 80 и 295 К соответственно.

ионизированным центрам олова, указывает на то, что для двухэлектронных центров олова в  $\text{PbS}_{1-z}\text{Te}_z$  значение энергии Хаббарда  $U < 0$ .

Аналогичная ситуация имела место и для твердых растворов  $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$  [2]. Для этих твердых растворов, содержащих одновременно центры  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ , изомерные сдвиги линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  зависели от температуры измерения спектров: повышение температуры от 80 до 295 К сопровождалось сближением линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  (рис. 2). Такие температурные зависимости изомерных сдвигов характерны для электронного обмена между двумя зарядовыми состояниями мессбауэровского атома, когда время жизни каждого из состояний сравнимо с временем жизни мессбауэровского уровня (для  $^{119}\text{Sn}$  это время порядка 20 нс). Для  $z > 0.7$  энергия активации процесса  $E_0$  не зависит от  $z$ , причем анализ, проведенный в [2], указывает на то, что энергия активации указанного процесса в случае расположения уровней олова на фоне валентной зоны определяется только энергией Хаббарда:  $E_0 = -U/2$ .

Для твердых растворов  $\text{PbS}_{1-z}\text{Te}_z$ , содержащих одновременно нейтральные и ионизированные центры олова, изомерные сдвиги линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  зависят от температуры значительно слабее, чем это наблюдалось для твердых растворов  $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$  (рис. 2). Оценка величины энергии активации процесса электронного обмена между

нейтральными и ионизированными центрами олова в  $\text{PbS}_{1-z}\text{Te}_z$  дает значение  $E_0 > 0.1$  эВ, т.е. для энергии Хаббарда имеем  $|U| > 0.2$  эВ. Эта величина значительно превышает значение  $|U| = 0.06$  эВ, полученное для аналогичных центров в твердых растворах  $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$ .

Сравнение полученных оценок для энергии Хаббарда позволяет сделать некоторые выводы о ее природе, т.е. в нашем случае о происхождении выигрыша в энергии при отрыве от центра олова второго электрона по сравнению с первым. Во-первых, этот выигрыш вряд ли связан с делокализованными состояниями валентной зоны, так как для твердых растворов  $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$  зависимость  $E_0$  от  $z$  исчезает при перемещении уровней олова в валентную зону. Это означает, что делокализованные состояния валентной зоны и электронные состояния атомов олова разделены в пространстве, а энергия Хаббарда определяется ближайшим окружением последних. Во-вторых, имеет место зависимость энергии Хаббарда от химической природы халькогена в окружении атомов олова. В тех областях составов, в которых проводилась оценка энергии Хаббарда, ими являются  $\text{Se}^{2-}$  для  $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$  и  $\text{Te}^{2-}$  для  $\text{PbS}_{1-z}\text{Te}_z$ . Наиболее вероятной причиной возникновения отрицательной энергии Хаббарда может быть смещение ионов лигандов к центральному иону (в нашем случае ионов  $\text{Se}^{2-}$  или  $\text{Te}^{2-}$  к иону  $\text{Sn}^{4+}$ ) после отрыва второго электрона. Однако этот эффект должен давать больший выигрыш в энергии для лигандов меньшего размера (т.е. для  $\text{Se}^{2-}$  по сравнению с  $\text{Te}^{2-}$ ). Обнаруженное нами соотношение энергий Хаббарда говорит о другом источнике их возникновения. Таким источником может быть, например, увеличение ковалентного вклада в энергию связи олово-халькоген при ионизации олова.

## Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **30**, 840 (1996).
- [2] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП, **31**, 227 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

## The Hubbard energy for two-electron centres of tin in $\text{PbS}_{1-z}\text{Te}_z$ solid solutions

V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, S.A. Nемов, P.P. Seregin, N.P. Seregin

St. Petersburg State University,  
195251 St. Petersburg, Russia