

Электронный обмен между примесными U^- -центрами олова в твердых растворах PbS_zSe_{1-z}

© А.В. Марченко⁺, Е.И. Теруков*, П.П. Серегин⁺, А.Н. Раснюк⁺, В.С. Киселев⁺

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

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ppseregin@mail.ru

(Получена 10 декабря 2015 г. Принята к печати 11 января 2016 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{119m}Sn(^{119m}Sn)$ и $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ показано, что примесные атомы олова в твердых растворах PbS_zSe_{1-z} замещают атомы свинца и являются двухэлектронными донорами с отрицательной корреляционной энергией (U^- -центрами). Обнаружено, что энергетические уровни, связанные с примесными атомами олова, находятся в нижней половине запрещенной зоны при $z \geq 0.5$ и на фоне разрешенных состояний валентной зоны при $z \leq 0.4$. Исследован процесс электронного обмена между нейтральными и двукратно ионизованными U^- -центрами олова в частично компенсированных твердых растворах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$. Энергия активации указанного процесса уменьшается от 0.111(5) эВ для состава с $z = 1$ до 0.049(5) эВ для составов с $c \leq 0$. Для всех значений z обмен реализуется за счет переноса одновременно двух электронов с использованием делокализованных состояний валентной зоны.

1. Введение

Для обозначения точечных дефектов, способных при взаимодействии с кристаллической решеткой отдавать (принимать) два электрона и образующих в запрещенной зоне две полосы локализованных состояний, разделенных на величину корреляционной энергии $U = E_2 - E_1 < 0$, принят термин „двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией“ или U^- -центры (здесь E_1 и E_2 — первая и вторая энергии ионизации центра) [1]. Идентификация U^- -центров в полупроводниках была проведена с использованием методик ЭПР [2,3], а также методом мессбауэровской спектроскопии [4]. В частности, именно методом ЭПР [4] были идентифицированы примесные U^- -центры цинка в кремнии, а позднее эти выводы были подтверждены методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии [5]. Методом мессбауэровской спектроскопии были также идентифицированы донорные U^- -центры олова в халькогенидах свинца [6] и халькогенидных стеклообразных полупроводниках [7], определены параметры микроскопической модели U^- -центров олова [8,9]. Однако долгое время оставался открытым вопрос о возможности существования электронного обмена между нейтральными и ионизованными U^- -центрами в полупроводниках. Попытки наблюдения электронного обмена между нейтральными и ионизованными состояниями U^- -центров были описаны в [10–13] для случая примесных атомов олова в халькогенидах свинца, но использование абсорбционного варианта мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn ограничивало верхнюю границу температурного интервала измерения спектров, что не позволило наблюдать процесс быстрого электронного обмена. В работе [14] для подобных исследований была применена эмиссионная мессбауэровская спектроскопия

на изотопах $^{119m}Sn(^{119m}Sn)$, что позволило использовать для измерения мессбауэровских спектров резонансный детектор и увеличить верхнюю границу температурного интервала измерения спектров.

Настоящая работа посвящена идентификации U^- -центров олова и исследованию процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными донорными U^- -центрами олова в твердых растворах PbS_zSe_{1-z} методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{119m}Sn(^{119m}Sn)$ и $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ с использованием резонансного детектора.

2. Методика эксперимента

Твердые растворы $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS_zSe_{1-z}$ (здесь А — натрий или таллий; $z = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$; $x = 0.005, 0.01$; $y = 0, 0.005, 0.01, 0.02$) получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при $650^\circ C$ в течение 120 ч. Образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. Образцы $Pb_{0.995}Sn_{0.005}S_zSe_{1-z}$ содержали сверхстехиометрический свинец и были вырожденными электронными (при 80 К концентрация электронов n была $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$); образцы $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_zSe_{1-z}$ были вырожденными дырочными ($p \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 80 К); образцы $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$, $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ и $Pb_{0.98}Sn_{0.01}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ при $z \geq 0.5$ были не вырожденными дырочными ($p \sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 80 К), а при $z \leq 0.4$ — вырожденными дырочными ($p \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 80 К). Мессбауэровские источники, содержащие ^{119m}Sn , готовили с использованием препарата металлического ^{118}Sn , облученного потоком нейтронов $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в течение шести месяцев. Месс-

бауэровские источники, содержащие ^{119}Sb , готовились путем сплавления образцов PbS и PbSe с безносительным препаратом ^{119}Sb , так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы не превышала 10^{17} см^{-3} . Исходные образцы были дырочного типа (с избытком халькогена).

Мессбауэровские спектры измерялись с резонансным сцинтилляционным детектором (использовался пластмассовый сцинтиллятор с равномерно распределенными по объему частицами конвертора $^{119}\text{SnO}_2$). Центральные сдвиги даны относительно SnO_2 . Спектры измерялись на промышленном спектрометре SM 4201 TERLAB в температурном интервале 80–900 К. Для предотвращения окисления образцов при измерениях спектров при высоких температурах источники находилась в токе азота.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Олово является изоэлектронной примесью в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$, однако, согласно [11], действует как донор. Поэтому только нейтральные состояния центров олова наблюдались в электронных твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$, когда химический потенциал находится вблизи дна зоны проводимости. В качестве таких образцов были выбраны сплавы $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$, содержащие $\sim 3 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ сверхстехиометрического свинца. Мессбауэровские спектры примесных атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) таких образцов представляют собой одиночные линии аппаратной ширины ($G = 0.80(2)\text{ мм/с}$), центральный сдвиг которых ($S = 3.75\text{--}3.55\text{ мм/с}$) зависит от z (рис. 1, *a*) и соответствует двухвалентному шестикоординированному олову Sn^{2+} .

Только ионизованное состояние центров олова наблюдалось в компенсированных дырочных образцах, когда химический потенциал находится вблизи вершины валентной зоны. В качестве таких образцов были выбраны сплавы $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) в таких образцах представляют собой одиночные линии аппаратной ширины ($G = 0.80(2)\text{ мм/с}$), центральный сдвиг которых ($S = 1.25\text{--}1.35\text{ мм/с}$) зависит от z (рис. 1, *b*) и соответствует четырехвалентному шестикоординированному олову Sn^{4+} .

В общем случае центральный сдвиг S мессбауэровских спектров определяется изомерным δ и квадратичным доплеровским D сдвигами

$$S = \delta + D, \quad (1)$$

причем температурная зависимость центрального сдвига определяется температурной зависимостью D , которая имеет вид

$$D = -\frac{3}{2}E_0 \frac{k\Delta T}{M^2} F\left(\frac{\theta}{\Delta T}\right), \quad (2)$$

где E_0 — энергия изомерного перехода для изотопа $^{119\text{m}}\text{Sn}$, k — постоянная Больцмана, M — масса атома-

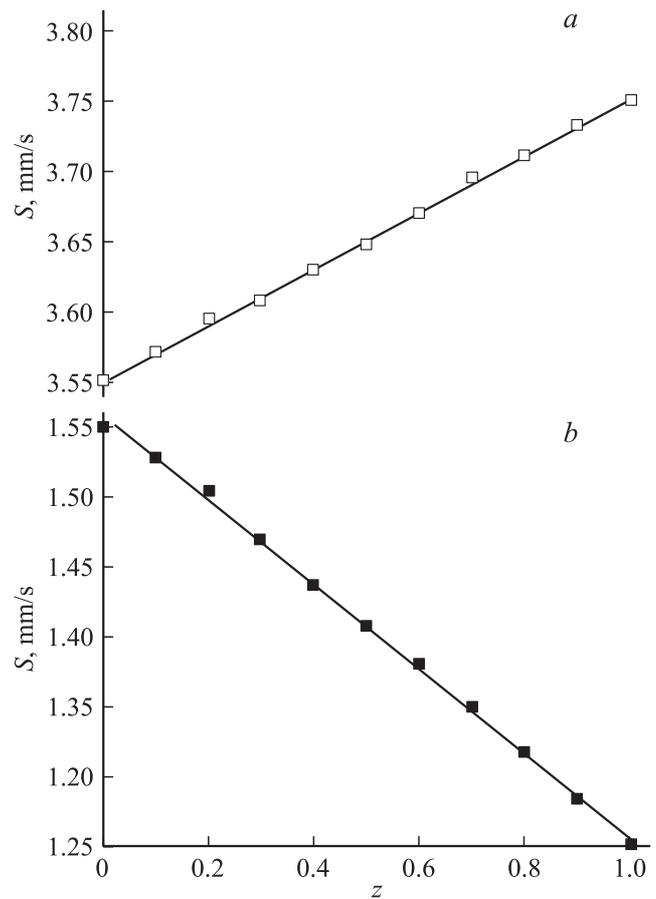


Рис. 1. Зависимости изомерного сдвига эмиссионных мессбауэровских спектров примесных атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) в $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ (*a*) и $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ (*b*).

излучателя, c — скорость света в вакууме, θ — температура Дебая исследуемого материала, $\left(\frac{T}{\theta}\right)$ — функция Дебая, ΔT — разность температур, при которых измеряются мессбауэровские спектры образца.

На рис. 2 представлены теоретические температурные зависимости доплеровского сдвига мессбауэровского спектра для изотопа ^{119}Sn для дебаевских температур 125 и 250 К (дебаевская температура для халькогенидов свинца меняется от 125 К для PbTe до 225 К для PbS [15]) и экспериментальные температурные зависимости доплеровских сдвигов мессбауэровских спектров для описанных выше центров Sn^{2+} и Sn^{4+} в твердых растворах $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$. Видно, что имеется удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных температурных зависимостей для мессбауэровских спектров обоих состояний примесных центров олова.

Мессбауэровские спектры образцов $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ и $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ могут быть объяснены, если предположить, что примесные атомы олова замещают атомы свинца в кубической решетке твердых растворов $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ и образуют донорные состояния. Таким образом, в

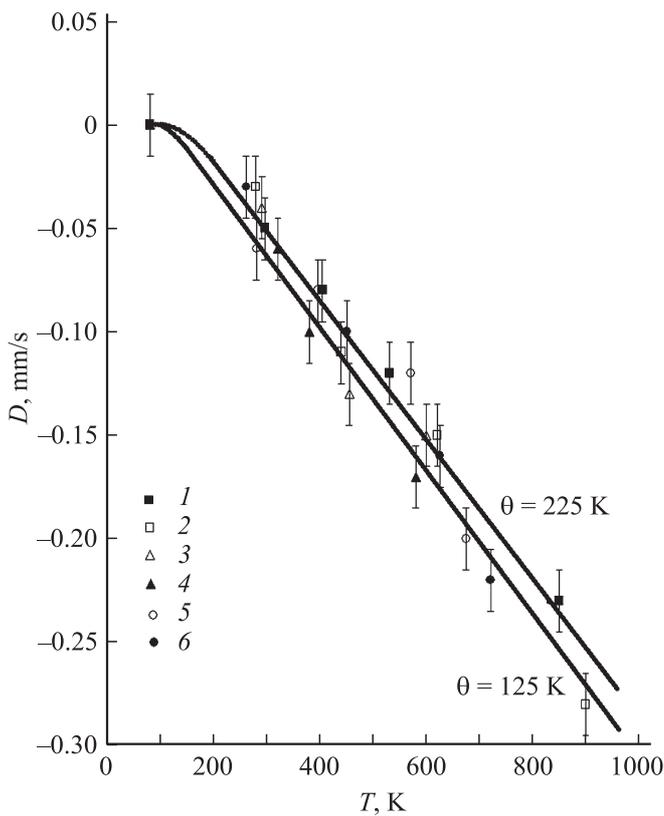


Рис. 2. Теоретические температурные зависимости доплеровского сдвига мессбауэровского спектра изотопа ^{119}Sn для дебаевских температур $\theta = 125$ и 225 К (показаны сплошными линиями) и экспериментальные температурные зависимости центральных сдвигов мессбауэровских спектров для центров Sn^{2+} и Sn^{4+} в твердых растворах на основе $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$: 1 — Sn^{2+} в $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}$, 2 — Sn^{4+} в $\text{Pb}_{0.985}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{S}$, 3 — Sn^{2+} в $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{Se}$, 4 — Sn^{4+} в $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Se}$, 5 — Sn^{2+} в $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, 6 — Sn^{4+} в $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

мессбауэровских спектрах линия двухвалентного олова Sn^{2+} отвечает нейтральным состояниям центра олова, а линия четырехвалентного олова Sn^{4+} — двукратно ионизованным состояниям центра олова. Изменяя соотношение концентраций олова N_{Sn} и акцепторов N_A в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$, можно получить в мессбауэровском спектре любое контролируемое соотношение интенсивностей линий Sn^{2+} и Sn^{4+} . В частности, на рис. 3 приведены эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) в частично компенсированных образцах $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$, которые представляют собой суперпозицию линий Sn^{2+} и Sn^{4+} примерно одинаковой интенсивности (как это и следовало ожидать при заданном соотношении $N_{\text{Sn}} = N_A$), однако величина $P = \frac{S_{\text{Sn}^{2+}}}{S_{\text{Sn}^{4+}}}$ (где $S_{\text{Sn}^{2+}}$ и $S_{\text{Sn}^{4+}}$ — площади под спектрами, отвечающими центрам Sn^{2+} и Sn^{4+} соответственно) зависит от z .

Определяемая из мессбауэровских спектров примесных атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) образцов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ величина P может быть записана как

$$P = \frac{f_n N_n}{f_i N_i} \quad (1)$$

(где N_n, N_i — концентрации и ионизованных центров олова соответственно, f_n, f_i — коэффициенты Мессбауэра для этих центров) и зависит от соотношения концентраций олова N_{Sn} и акцепторов N_A :

$$P = k \frac{f_n}{f_i} \frac{N_n}{N_A - P} - \frac{f_n}{f_i}, \quad (2)$$

причем $k = 1$, если ионизованный центр олова соответствует Sn^{3+} (олово является одноэлектронным до-

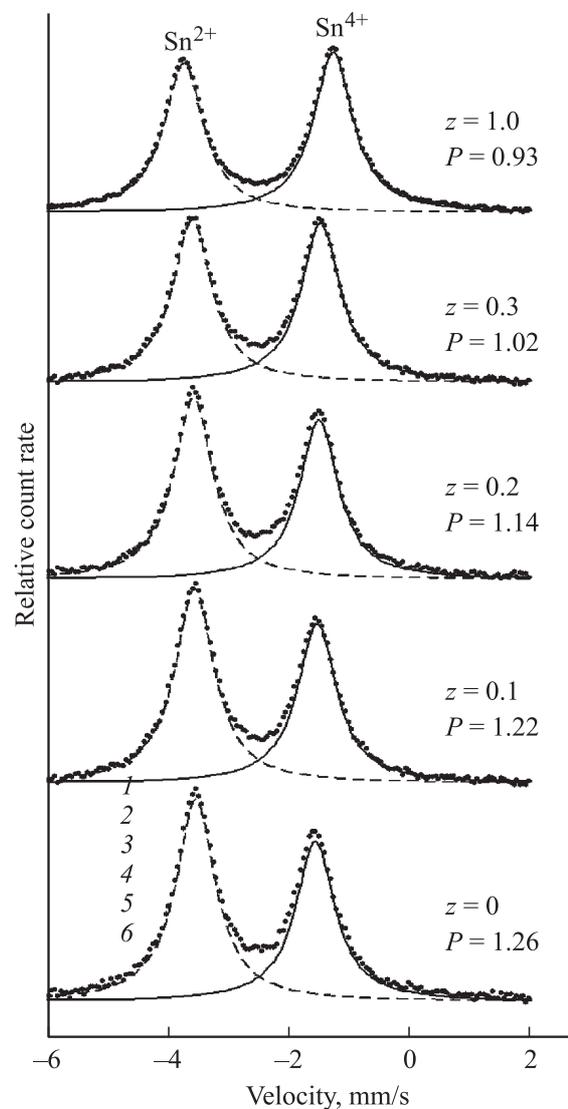


Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры при 80 К примесных атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) в твердых растворах $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$. Для каждого спектра показано значение $P = \frac{S_{\text{Sn}^{2+}}}{S_{\text{Sn}^{4+}}}$, где $S_{\text{Sn}^{2+}}$ и $S_{\text{Sn}^{4+}}$ — площади под спектрами, отвечающими центрам Sn^{2+} и Sn^{4+} соответственно.

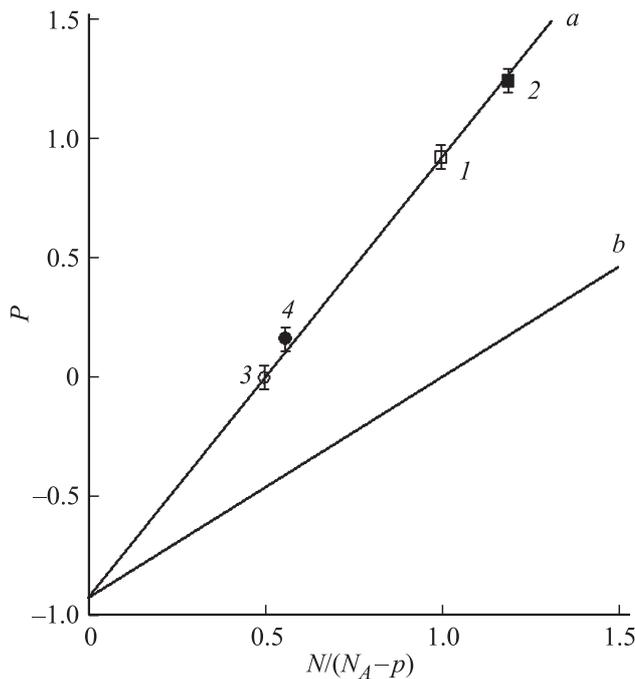


Рис. 4. Зависимость P от $N/(N_A - p)$ для $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ (точки 1, 2) и $Pb_{0.98}Sn_{0.01}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ (точки 3, 4) при $z = 1$ (точки 1, 3) и $z = 0$ (точки 2, 4). Линии показывают теоретические зависимости для случаев, когда олово является двухэлектронным (а) и одноэлектронным (b) центром.

нором, уравнение электронейтральности $N_n = N_A - p$, или $k = 2$, если ионизованный центр олова соответствует Sn^{4+} (олово является двухэлектронным донором, уравнение электронейтральности $2N_n = N_A - p$). Экспериментальная зависимость P от $N/(N_A - p)$ для твердых растворов $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ и $Pb_{0.98}Sn_{0.01}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ показана на рис. 4. Видно, что экспериментальные данные описываются зависимостью (2) с $k = 2$ и, следовательно, ионизованным донорным центрам олова в PbS_zSe_{1-z} отвечает четырехвалентное состояние Sn^{4+} . Экстраполяция экспериментальной прямой к $N/(N_A - p) = 0$ позволяет определить $\frac{f_n}{f_i} = \frac{f_{Sn^{2+}}}{f_{Sn^{4+}}} = 0.93(1)$. Таким образом, для состояния Sn^{4+} коэффициент Мессбауэра $f_{Sn^{4+}}$ оказывается выше, чем коэффициент Мессбауэра $f_{Sn^{2+}}$.

Можно сделать вывод, что примесные атомы олова в твердых растворах $Pb_{1-z}S_zSe_z$ находятся в узлах катионной подрешетки и являются двухэлектронными донорами. Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов линии Sn^{3+} указывает на то, что олово образует в PbS_zSe_{1-z} двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией. Наконец, дырочный характер проводимости и отсутствие вырождения для образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS_zSe_{1-z}$ с $z \geq 0.5$ указывает на то, что химический потенциал, связанный с системой донорных уровней олова, находится в нижней половине запрещенной зоны полупро-

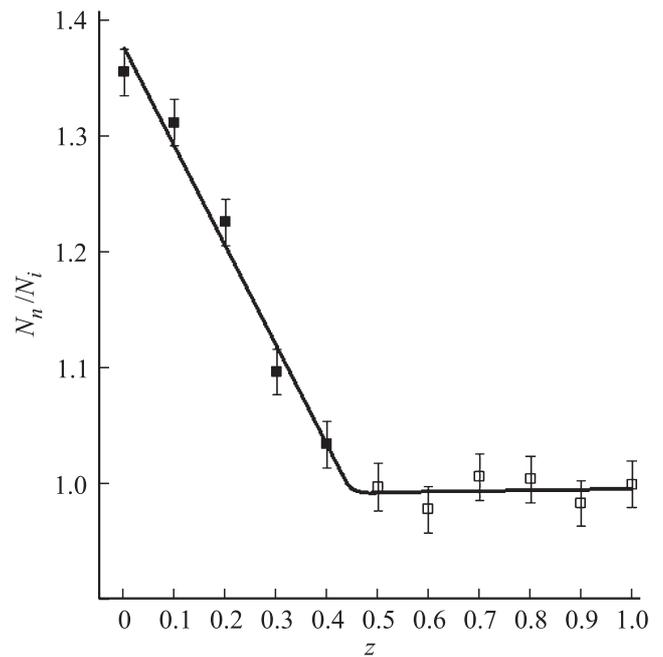


Рис. 5. Зависимость отношения N_n/N_i от z для твердых растворов $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$. При определении из мессбауэровских спектров концентраций центров Sn^{2+} и Sn^{4+} отношение коэффициентов Мессбауэра для этих центров принималось равным 0.93(1).

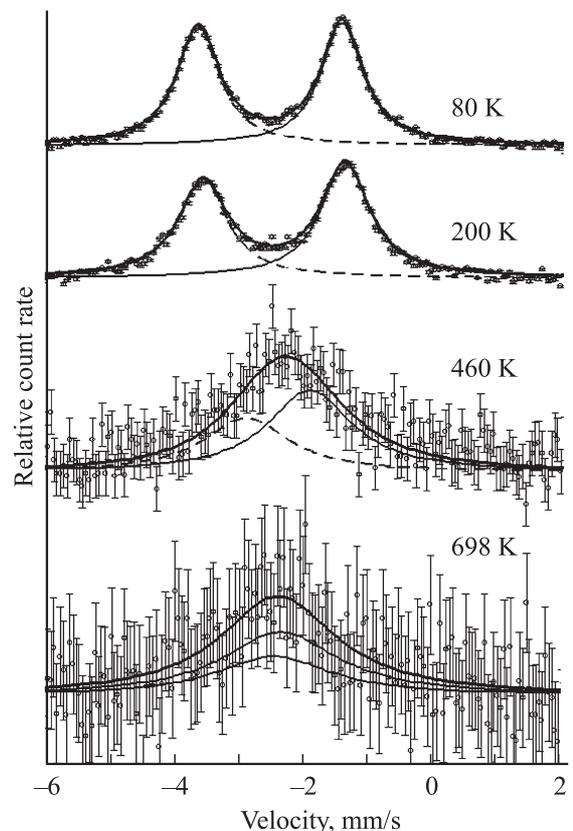


Рис. 6. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119m}Sn (^{119m}Sn) твердых растворов $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_{0.5}Se_{0.5}$ при различных температурах. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn^{2+} и Sn^{4+} .

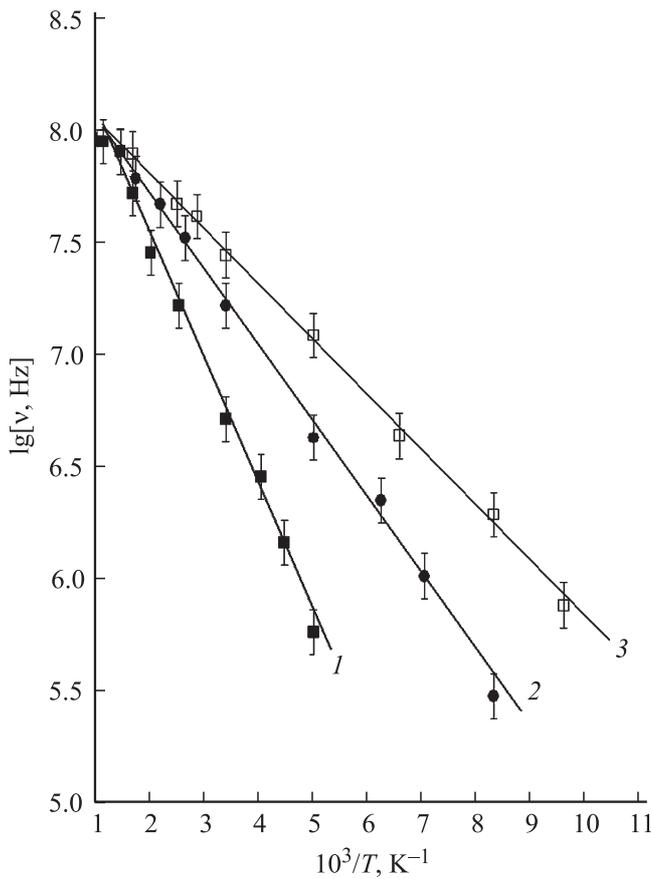


Рис. 7. Температурные зависимости частоты электронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} в твердых растворах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S$ (1), $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_{0.5}Se_{0.5}$ (2) и $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}Se$ (3).

водника (а следовательно, и донорные уровни олова находятся в нижней половине запрещенной зоны), тогда как для $z \leq 0.4$ химический потенциал находится на фоне валентной зоны полупроводника (следовательно, донорные уровни олова находятся на фоне валентной зоны, а концентрация дырок оказывается сравнимой с концентрацией акцепторов).

Последнее обстоятельство объясняет особенности поведения мессбауэровских спектров примесных атомов ^{119m}Sn (^{119m}Sn) в твердых растворах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$ (рис. 3). Действительно, для выбранного соотношения концентраций олова и акцепторов можно было ожидать в мессбауэровских спектрах две линии (Sn^{2+} и Sn^{4+}), отвечающие состояниям нейтрального и ионизованного донора олова, с $R = \frac{N_n}{N_i} = 1$. Однако оказалось, что этот результат справедлив лишь для составов с $z \geq 0.5$, тогда как для составов с $z \leq 0.4$ оказывается $R > 1$, причем с ростом z величина R возрастает (рис. 5). Эти факты подтверждают предположение, что для твердых растворов с $z \geq 0.5$ уровни олова лежат в нижней половине запрещенной зоны, а для $z \leq 0.4$ уровни лежат на фоне валентной зоны.

Этим же обстоятельством объясняется, почему для компенсированных дырочных образцов $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ с $z \leq 0.4$ экспериментальные мессбауэровские спектры представляют собой не одиночную линию, соответствующую Sn^{4+} , а суперпозицию линий Sn^{4+} и Sn^{2+} . Полностью ионизованные центры олова в твердых растворах $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S_zSe_{1-z}$ с $z \leq 0.4$ могут быть получены только при условии, что $N_A \gg 2N_{Sn}$.

Следующим этапом было исследование температурных зависимостей центрального сдвига мессбауэровских спектров образцов, содержащих одновременно нейтральное и ионизованное состояние примесных атомов олова. В качестве таких материалов были выбраны составы $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$. Мессбауэровские спектры ^{119m}Sn (^{119m}Sn) указанных твердых растворов при 80 К представляют собой суперпозицию двух линий аппаратной ширины, центральные сдвиги которых отвечают центрам Sn^{4+} и Sn^{2+} (рис. 6). С повышением температуры линии Sn^{2+} и Sn^{4+} в спектрах уширяются и сближаются. Спектры на рис. 6 иллюстрируют типичную картину электронного обмена между двумя состояниями: Sn^{2+} и Sn^{4+} .

Для определения частоты электронного обмена обработка экспериментальных спектров проводилась по методике, описанной в [14], и результаты обработки спектров сведены на рис. 7 (где в качестве примера пока-

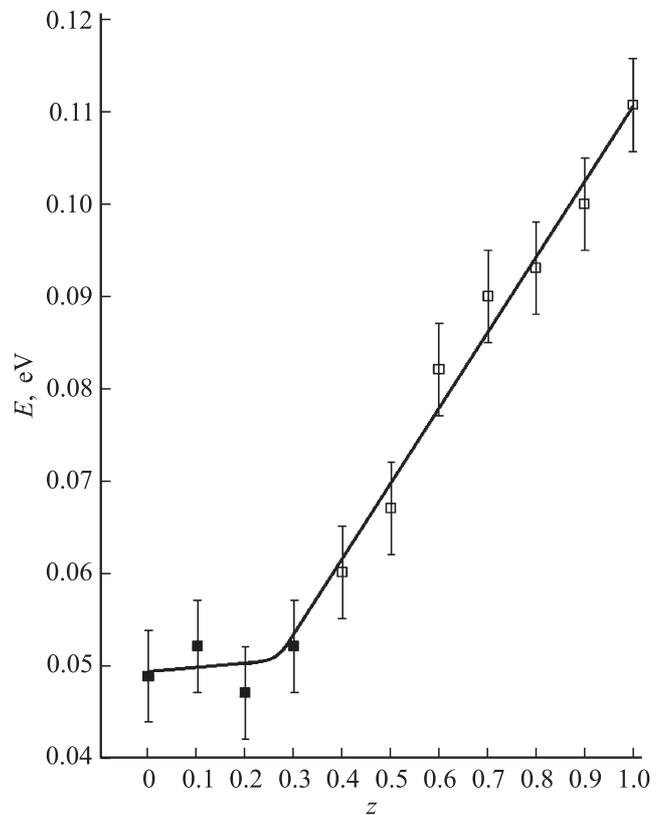


Рис. 8. Зависимость энергии активации процесса электронного обмена между U^- -центрами олова в твердых растворах $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$ от z .

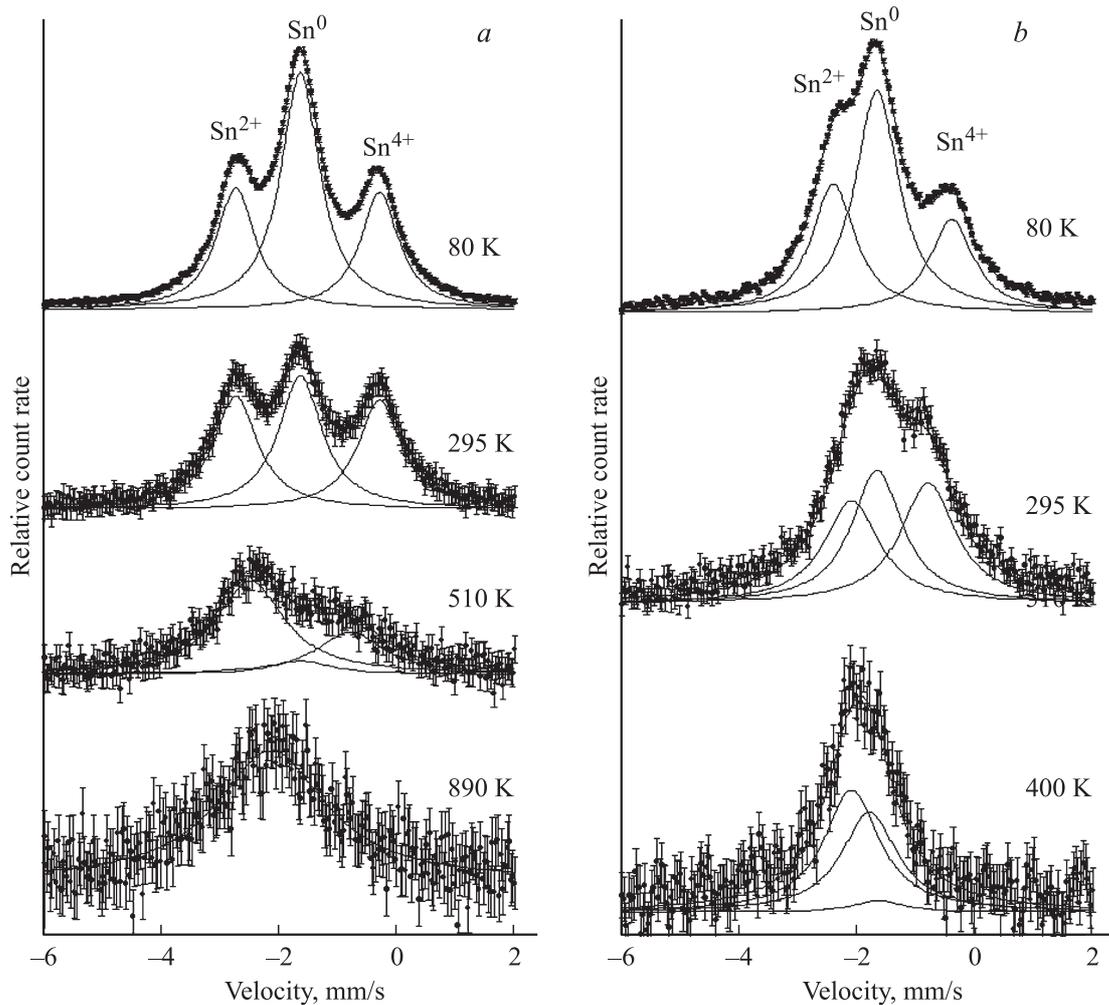


Рис. 9. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ в PbS (a) и в PbSe (b) при различных температурах. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn^0 , Sn^{2+} и Sn^{4+} .

заны температурные зависимости частоты электронного обмена ν между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} в твердых растворах $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{Se}$ и на рис. 8 (где показана зависимость энергии активации процесса электронного обмена от z). Энергия активации указанного процесса монотонно уменьшается от 0.111(5) эВ для состава с $z = 1$ (в нем она сравнима с глубиной залегания энергетических уровней олова в запрещенной зоне PbS) до 0.049(5) эВ для состава с $z = 0$ (здесь она сравнима с корреляционной энергией донорных U^- -центров олова в PbSe).

С целью выяснения влияния концентрации примесных атомов олова на частоту электронного обмена между U^- -центрами было проведено исследование указанного процесса в PbS и PbSe с использованием эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$. Поскольку исходные образцы PbS и PbSe, легированные ^{119}Sb , имели высокую концентрацию дырок, для уменьшения концентрации носителей образцы подвергались термическому отжигу и добивались того,

чтобы мессбауэровские спектры в интервале температур 80–300 К отвечали одновременно центрам шестикординированного олова в анионной подрешетке Sn^0 (одиночная линия с центральным сдвигом ~ 2.34 мм/с, типичным для интерметаллических соединений олова), а также выше рассмотренным центрам Sn^{2+} и Sn^{4+} (рис. 9). Это согласуется с данными авторов [16], согласно которым примесные атомы сурьмы в решетках PbS и PbSe заселяют катионную и анионную подрешетки. Повышение температуры приводит к резкому уменьшению интенсивности линии Sn^0 (что характерно для интерметаллических соединений олова) и сближению линий Sn^{2+} и Sn^{4+} с одновременным их уширением. Это объясняется процессами электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова, причем температурные зависимости частоты электронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} совпадают с таковыми, полученными для примесных атомов, образующихся в халькогенидах свинца после радиоактивного распада ^{119m}Sn , а энергии активации указанного процесса составляли 0.108(5) эВ и 0.051(5) эВ для PbS и

$PbSe$ соответственно. Учитывая малую концентрацию примеси олова для PbS и $PbSe$, содержащих ^{119}Sb ($\ll 10^{17} \text{ см}^{-3}$), можно сделать вывод, что электронный обмен реализуется с использованием состояний валентной зоны, а отсутствие в мессбауэровских спектрах состояния Sn^{3+} указывает на то, что обмен осуществляется одновременным переносом двух электронов.

В литературе описаны три возможные модели электронного обмена между U^- -центрами — двухэлектронный обмен между U^- -центрами с участием состояний валентной зоны [2], прямой перенос электронных (или дырочных) пар между U^- -центрами [17] и, наконец, туннелирование одиночных электронов (или дырок) между U^- -центрами [18]. Согласно полученным нами данным, энергия активации обмена для невырожденных твердых растворов PbS_zSe_{1-z} при $z \geq 0.5$ соответствует расстоянию уровня Ферми от вершины валентной зоны [8], а энергия активации обмена для вырожденных твердых растворов PbS_zSe_{1-z} при $z \leq 0.4$ соответствует корреляционной энергии донорных U^- -центров олова.

4. Заключение

Показано, что примесные атомы олова в твердых растворах PbS_zSe_{1-z} образуют два энергетических уровня, отвечающих двухэлектронным донорам с отрицательной корреляционной энергией, причем указанные уровни, связанные с примесными атомами олова, находятся в нижней половине запрещенной зоны при $z \leq 0.5$ и на фоне разрешенных состояний валентной зоны при $z \leq 0.4$. Идентифицированы нейтральные (им отвечают Sn^{2+}) и ионизованные (им отвечают Sn^{4+}) состояния олова. Обнаружен процесс электронного обмена между нейтральными и двукратно ионизованными донорными U^- -центрами олова в частично компенсированных твердых растворах PbS_zSe_{1-z} . Факт наблюдения процесса электронного обмена при малых концентрациях примесных атомов олова ($\ll 10^{17} \text{ см}^{-3}$) свидетельствует в пользу использования состояния валентной зоны, а отсутствие в мессбауэровских спектрах состояния Sn^{3+} указывает на то, что обмен осуществляется одновременным переносом двух электронов.

Список литературы

- [1] J. Habbard. Proc. Royal Soc. A, **276**, 238 (1963); Proc. Royal Soc. A, **277**, 237 (1964); Proc. Royal Soc. A, **281**, 401 (1964).
- [2] G.D. Watkins. Festkörperprobleme, **24**, 163 (1984); In: *Deep Centers in Semiconductors*, ed. by S.T. Pantelides (Gordon & Breach, N.Y., 1986).
- [3] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. ФТП, **15**, 625 (1981).
- [4] N.T. Vaghaev. Semicond. Sci. Technol., **9**, 61 (1994); Sol. St. Commun., **95**, 365 (1995).
- [5] Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин, С.И. Бондаревский. ФТП, **34**, 275 (2000).
- [6] Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, В.Ф. Мастеров, П.П. Серегин. ФТП, **30**, 840 (1996).
- [7] Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро, П.П. Серегин, А.А. Добродуб. Физика и химия стекла, **32**, 438 (2006).
- [8] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. ФТП, **39**, 309 (2005).
- [9] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. ФТП, **39**, 669 (2005).
- [10] Ф.С. Насрединов, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин. ЖЭТФ, **87**, 951 (1984).
- [11] A.S. Nasredinov, E.Yu. Turaev, P.P. Seregin, N.B. Rakhmatullayev, M.K. Bakhadyrkhanov. Phys. Status Solidi. A: Appl. Mater. Sci., **121**, 571 (1990).
- [12] Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, В.Ф. Мастеров, П.П. Серегин. ФТТ, **41**, 1897 (1999).
- [13] Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, П.П. Серегин. ФТП, **46**, 3 (2012).
- [14] А.В. Марченко, Д.В. Жилина, К.У. Бобохужаев, А.В. Николаева, Е.И. Теруков, П.П. Серегин. ФТТ, **57**, 1928 (2015).
- [15] И.В. Горичок. ФТТ, **54**, 1373 (2012).
- [16] А. Марченко, П. Серегин. *Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия. Примеси и радиационные дефекты в полупроводниках* (Verlag, Palmarium Academic Publishing, Saarbrücken, 2014).
- [17] A.S. Alexandrov, N.F. Mott. Bipolarons. Rep. Prog. Phys., **57**, 1197 (1994).
- [18] C.S. Ting, D.N. Talwar, K.L. Ngai. Phys. Rev. Lett., **45**, 1213 (1980).

Редактор Г.А. Оганесян

Electron exchange between impurity negative- U tin centers in PbS_zSe_{1-z} solid solutions

A.V. Marchenko⁺, E.I. Terukov*, P.P. Seregin⁺,
A.N. Rasnjuk⁺, V.S. Kisilev⁺

⁺ Herzh State Pedagogical University of Russia,
191186 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract It has been shown by means of the emission Mössbauer spectroscopy with the ^{119m}Sn (^{119m}Sn) and ^{119}Sb (^{119m}Sn) isotopes that the impurity tin atoms in PbS_zSe_{1-z} solid solutions substitute the lead sites and appear as the two-electron centers with negative correlation energy (negative- U centers). It has been found that the energy related to the impurity tin atoms located in the lower half of the band gap at $z \geq 0.5$ and in the background of the allowed valence band states at $z \leq 0.4$. It has been found that the energy related to the impurity tin atoms located in the lower half of the band gap at $z \geq 0.5$ and in the background of the allowed valence band states at $z \leq 0.4$. The process of the electron exchange between neutral and doubly ionized impurity negative- U tin centers in partially compensated $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$ solid solutions has been investigated. The activation energy of the specified process is reduced from 0.111(5) eV for composition with $z = 1$ to 0.049(5) eV for compositions with $z = 0$. The electron exchange for all z values is implemented at the expense of two electrons' simultaneous transfer using the delocalized valence band states.