

Двухэлектронные центры олова, образующиеся в халькогенидах свинца в результате ядерных превращений

© С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.П. Серегин*

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

* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 апреля 2003 г. Принята к печати 21 апреля 2003 г.)

Показана тождественность эмиссионных [$^{119m}Sn(^{119m}Sn)$] и абсорбционных (^{119}Sn) мессбауэровских спектров примесных атомов олова в халькогенидах свинца. Сделано предположение, что механизм возникновения многозарядных ионов олова в результате конвертированного изомерного перехода в материнских атомах ^{119m}Sn справедлив лишь для свободных атомов, тогда как в конденсированных средах с высокой концентрацией носителей тока конечной зарядовой формой стабилизации дочернего атома является зарядовое состояние материнского атома. Значительная величина энергии отдачи атомов ^{119}Sb после радиоактивного распада материнских атомов ^{119m}Te приводит к появлению заметной доли смещенных атомов ^{119m}Sn , однако большая часть атомов ^{119m}Sn после распада $^{119m}Te \rightarrow ^{119}Sb \rightarrow ^{119m}Sn$ остается в анионной подрешетке, играя роль антиструктурных дефектов. В отличие от атомов олова в катионной подрешетке антиструктурные дефекты ^{119m}Sn оказываются электрически неактивными центрами.

1. Введение

Мессбауэровская спектроскопия оказалась эффективным методом идентификации двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией в халькогенидах свинца (PbS, PbSe): параметры мессбауэровских спектров ^{119}Sn позволили определить зарядовое состояние примесных атомов, их электронную структуру и симметрию локального окружения [1]. Было показано, что зарядовое состояние примесных атомов олова в PbS, PbSe зависит от положения уровня химического потенциала в запрещенной зоне полупроводника и были идентифицированы нейтральные $[Sn]^0$ и ионизованные $[Sn]^{2+}$ примесные центры [1]. Мессбауэровская спектроскопия открыла также возможности исследования процессов электронного обмена между нейтральными и ионизованными примесными центрами олова в частично компенсированном PbSe.

Было показано, что частота обмена растет с ростом температуры, не зависит от концентрации центров олова, а сам процесс связан с одновременным переносом двух электронов [2].

Все эти исследования были выполнены в абсорбционном варианте мессбауэровской спектроскопии, когда исследуемый материал содержит в своем составе стабильный изотоп ^{119}Sn . Предельная чувствительность абсорбционной мессбауэровской спектроскопии по концентрации изотопа ^{119}Sn в халькогенидах свинца не превышает 1 ат%. Однако, как было предположено в ряде работ, наиболее драматичные изменения в энергетическом спектре примесных атомов происходят при концентрациях олова ≤ 0.5 ат% [3].

В этом случае для исследования состояния примесных атомов олова предпочтительно использовать эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии, когда исследуемый материал содержит радиоактивный

материнский изотоп, после распада которого образуется дочерний атом ^{119m}Sn . Чувствительность эмиссионной мессбауэровской спектроскопии определяется удельной активностью радиоактивного препарата материнского изотопа и может достигать $\sim 10^{-5}$ ат%.

В данной работе возможности эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119m}Sn с материнскими атомами ^{119m}Sn , ^{119}Sb и ^{119m}Te используются для идентификации нейтральных и ионизованных состояний примесных атомов олова, образующих двухэлектронные уровни в запрещенной зоне халькогенидов свинца. Схемы распада материнских атомов ^{119m}Sn , ^{119}Sb и ^{119m}Te приведены на рис. 1. Видно, что образованию мессбауэровского уровня ^{119m}Sn предшествует либо конвертированный изомерный переход (материнские ядра ^{119m}Sn), либо электронный захват (материнские ядра ^{119}Sb и ^{119m}Te). Вероятность появления смещенных дочерних

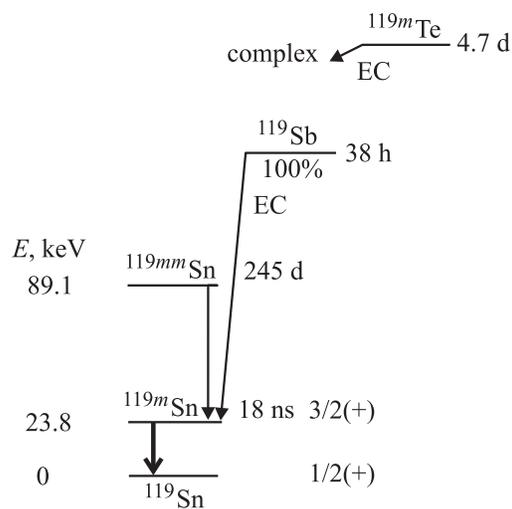


Рис. 1. Схемы распада атомов ^{119m}Sn , ^{119}Sb и ^{119m}Te .

атомов при радиоактивном распаде материнских атомов зависит от соотношения энергии отдачи дочернего ядра E_R и пороговой энергии смещения атомов $E_d \approx 25$ эВ.

Мы рассчитали максимальные энергии отдачи для дочернего зонда: распад $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb}$ сопровождается энергией $E_R \approx 24$ эВ, а распад $^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119m}\text{Sn}$ сопровождается $E_R \approx 1.4$ эВ. Значительная величина первой из них позволяет ожидать в эмиссионных мессбауэровских спектрах ^{119m}Te (^{119m}Sn) для образцов PbSb и PbSe появления как линий, отвечающих атомам ^{119m}Sn в нормальных узлах решетки, так и линий, отвечающих атомам ^{119m}Sn , смещенным из этих узлов [4].

Предполагается, что тонкая структура мессбауэровских спектров должна зависеть не только от частоты электронного обмена между центрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$, но и от использованного варианта мессбауэровской спектроскопии [2]. Если время жизни состояний $[\text{Sn}]^0$ (τ_n) и $[\text{Sn}]^{2+}$ (τ_i) много меньше времени жизни мессбауэровского уровня ^{119m}Sn ($\tau_0 \approx 20$ нс), то в абсорбированном и эмиссионном мессбауэровских спектрах будет наблюдаться одна линия с изомерным сдвигом

$$\delta = \frac{\delta_i + R\delta_n}{R + 1}. \quad (1)$$

Если $\tau_n, \tau_i \gg \tau_0$, то в абсорбционном мессбауэровском спектре будут наблюдаться две линии, отвечающие $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ с отношением интенсивностей, близким к величине R , тогда как в эмиссионном спектре будет наблюдаться лишь одна линия, отвечающая $[\text{Sn}]^{2+}$ (здесь R — отношение площадей под спектрами $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$). Это объясняется тем, что конвертированный изомерный переход в материнских атомах ^{119m}Sn и электронный захват в материнских атомах ^{119}Sb и ^{119m}Te приводят вначале к появлению многократно заряженных ионов олова, которые за время, много меньшее τ_0 , переходят в состояние $[\text{Sn}]^{2+}$. Затем медленно (за время много больше τ_0) устанавливается равновесие между $[\text{Sn}]^{2+}$ и $[\text{Sn}]^0$. К моменту τ_0 равновесие не успевает установиться и, как следствие, в эмиссионном мессбауэровском спектре будет наблюдаться только состояние $[\text{Sn}]^{2+}$.

Таким образом, использование эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119m}Sn для исследования состояния примесных атомов олова в халькогенидах свинца сопряжено с появлением двух проблем — радиоактивное превращение материнского изотопа может изменить положение дочернего атома в решетке, а также сказаться на зарядовом состоянии дочернего атома. Решению этих проблем и посвящена данная работа.

2. Методика эксперимента

Халькогениды свинца, легированные ^{119m}Sn , получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем

спрессованных порошков при 650°C в течение 120 ч. Образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. В качестве донорной примеси использовался сверхстехиометрический свинец, а в качестве акцепторной примеси — натрий. Исходная шихта для образцов, содержащих материнские атомы ^{119m}Sn , составлялась в предположении, что примесные атомы олова и натрия замещают атомы свинца, так что состав образцов может быть записан в виде $\text{Pb}_{1-x-y}^{119m}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y}^{119m}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{Se}$.

Изотопы ^{119}Sb и ^{119m}Te получали по реакциям $^{120}\text{Sn}(p, 2n)^{119}\text{Sb}$ и $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{119m}\text{Te}$ с последующим выделением безносительных препаратов ^{119}Sb и ^{119m}Te методом анионного обмена. Мессбауэровские источники готовили путем сплавления образцов PbS и PbSe с безносительными препаратами ^{119}Sb и ^{119m}Te , так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы и теллура не превышала 10^7 ат/см³. Исходные образцы PbS и PbSe были электронного (с избытком свинца, $n \approx 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³) и дырочного (с избытком серы или селена, $p \approx 10^{18}$ см⁻³) типа.

Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119m}Sn снимались в интервале температур 80–400 К на промышленном спектрометре СМ 2201. В качестве стандартного поглотителя использовался $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ с поверхностной плотностью 0.1 мг/см² по ^{119}Sn . Исследуемые образцы халькогенидов свинца, легированные с материнскими атомами ^{119m}Sn , ^{119}Sb и ^{119m}Te , служили источниками. Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров ^{119m}Sn приводятся относительно источника $^{119m}\text{SnO}_2$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Материнские атомы ^{119m}Sn

3.1.1. Сульфид свинца PbS. Олово является изоэлектронной примесью в PbS и действует как донор [1,2]. Поэтому только нейтральное состояние центров олова $[\text{Sn}]^0$ может наблюдаться в электронном материале (заряды центров $[\text{Sn}]$ приводятся относительно заряда атомов свинца). В качестве образца для исследований был выбран $\text{Pb}_{0.995}^{119m}\text{Sn}_{0.005}\text{S}$, содержащий сверхстехиометрический свинец (указанный образец был электронным, $n = 3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при 80 и 295 К). Мессбауэровские спектры при 80 и 295 К представляли собой одиночные линии (см. рис. 2, *a, b*) с шириной на полувысоте $\Gamma = 0.80(2)$ мм/с, изомерный сдвиг которых $\delta = 3.70\text{--}3.65$ мм/с отвечает двухвалентному олову $^{119m}\text{Sn}^{2+}$. В дальнейшем за аппаратную ширину спектральной линии ^{119m}Sn принималась ширина мессбауэровского спектра ^{119}Sn указанного источника.

Только ионизованное состояние центров олова можно наблюдать в компенсированном дырочном материале. В качестве образца для исследований был выбран $\text{Pb}_{0.985}^{119m}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{S}$ ($p = 6 \cdot 10^{13}$ см⁻³ при 80 К и

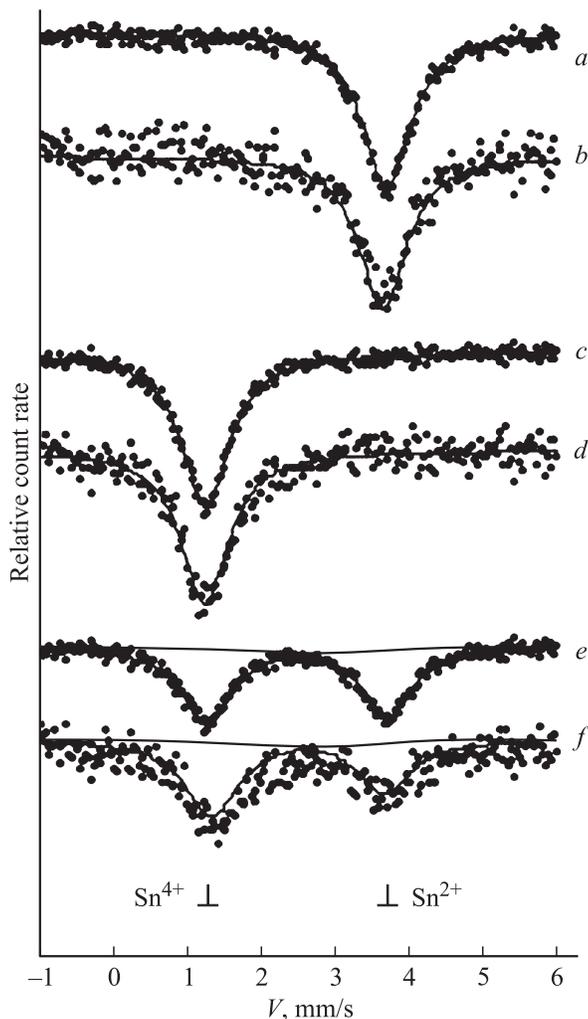


Рис. 2. Мессбауэровские спектры $\text{Pb}_{0.995}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.005}\text{S}$ (*a, b*), $\text{Pb}_{0.985}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{S}$ (*c, d*) и $\text{Pb}_{0.99}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$ при температурах 80 (*a, c, e*) и 295 К (*b, d, f*). Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие $^{119\text{m}}\text{Sn}^0$, $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$, а также показано положение линий, отвечающих ионам $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$.

$p = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 295 К). Мессбауэровские спектры представляли собой одиночную линию (см. рис. 2, *c, d*) аппаратной ширины, изомерный сдвиг которой ($\delta = 1.25\text{--}1.23 \text{ мм/с}$) соответствует четырехвалентному олову $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$.

Изменение тонкой структуры мессбауэровских спектров при переходе от $\text{Pb}_{1-x}^{119\text{m}}\text{Sn}_x\text{S}$ к твердому раствору $\text{Pb}_{1-x-y}^{119\text{m}}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}$ объясняется тем, что как материнские примесные атомы $^{119\text{m}}\text{Sn}$, так и дочерние примесные атомы $^{119\text{m}}\text{Sn}$, образующиеся после радиоактивного распада материнских атомов, замещают атомы свинца в кубической решетке PbS и образуют донорные состояния. Энергия ионизации доноров соответствует уровням в нижней половине запрещенной зоны. Линия двухвалентного олова $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ отвечает нейтральным $[\text{Sn}]^0$, а линия четырехвалентного олова $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ —

двукратно ионизованным состояниям $[\text{Sn}]^{2+}$ донорного центра олова в PbS. Изменяя соотношение концентраций олова и акцептора в PbS, можно получить в мессбауэровском спектре любое контролируемое соотношение интенсивностей линий $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$. На рис. 2, *e, f* приведены спектры частично компенсированного образца $\text{Pb}_{0.99}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$ ($p = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при 80 К и $p = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 295 К), которые в интервале температур от 80 до 295 К представляют собой суперпозицию линий двух- и четырехвалентного олова аппаратной ширины: $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ ($\delta = 3.76\text{--}3.68 \text{ мм/с}$) и $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ ($\delta = 1.26\text{--}1.32 \text{ мм/с}$). Как видно, изомерные сдвиги спектров $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ практически совпадают с изомерными сдвигами рассмотренных выше центров $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$ и наблюдается незначительное сближение этих линий при повышении температуры. Это сближение линий связано с медленным электронным обменом между состояниями $[\text{Sn}]^0$ и $[\text{Sn}]^{2+}$. Отметим, что величина отношения площадей R под спектрами $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ для этого образца уменьшается от $R = 0.96$ (2) при 80 К до $R = 0.90$ (2) при 295 К, что связано с более резкой температурной зависимостью коэффициента Мессбауэра для двухвалентного олова.

3.1.2. Селенид свинца PbSe. Только нейтральное состояние донорных центров олова в PbSe наблюдалось в электронном образце $\text{Pb}_{0.995}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.005}\text{Se}$ ($n = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 80 и 295 К). Мессбауэровские спектры при 80 и 295 К представляют собой одиночные линии аппаратной ширины, изомерный сдвиг которых ($\delta = 3.65\text{--}3.63 \text{ мм/с}$) отвечает $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ (см. рис. 3, *a, b*). Этот спектр относится к нейтральным донорным центрам олова $[\text{Sn}]^0$. Для компенсированного дырочного образца $\text{Pb}_{0.985}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Se}$ ($p = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 80 и 295 К), в котором концентрация натрия в 2 раза больше концентрации олова, мессбауэровский спектр при 80 К представляет собой наложение линий $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ ($\delta = 1.58$ (2) мм/с) и $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ ($\delta = 3.63$ (2) мм/с), причем $R = 0.10$ (2). Полностью ионизованные центры олова $[\text{Sn}]^{2+}$ могут быть получены только в образцах $\text{Pb}_{1-x-y}^{119\text{m}}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{Se}$, в которых концентрация натрия существенно превышает удвоенную концентрацию олова. В частности, как видно из рис. 3, *c, d*, в мессбауэровских спектрах образца $\text{Pb}_{0.98}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.015}\text{Se}$ при 80 и 295 К присутствует только линия $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ аппаратной ширины $\delta = 1.52\text{--}1.50 \text{ мм/с}$.

Такая ситуация объясняется тем, что для PbSe энергетические уровни олова находятся на фоне валентной зоны. Это приводит к тому, что и химический потенциал, привязанный к частично заполненному уровню олова, также находится в валентной зоне, а концентрация дырок оказывается сравнимой с концентрацией акцепторов.

Как и в случае PbS, изменяя соотношение концентраций олова и натрия в PbSe, можно получить в мессбауэровском спектре любое контролируемое соотношение интенсивностей линий $^{119\text{m}}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$. На рис. 3, *e, f* приведены спектры частично компенсированного образца $\text{Pb}_{0.99}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{Se}$

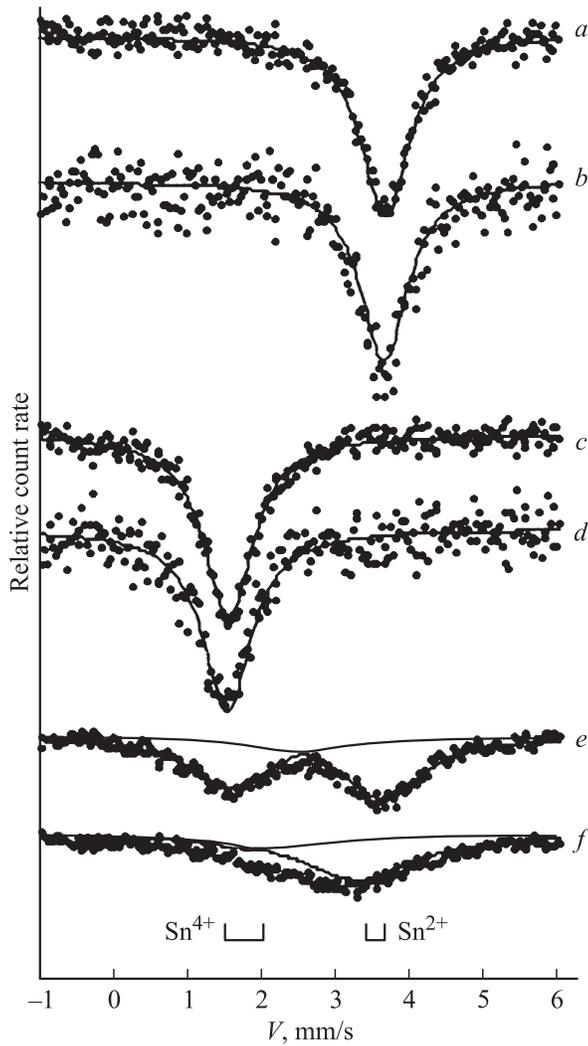


Рис. 3. Мессбауэровские спектры $\text{Pb}_{0.995}^{119m}\text{Sn}_{0.005}\text{Se}$ (*a, b*), $\text{Pb}_{0.98}^{119mm}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.015}\text{Se}$ (*c, d*) и $\text{Pb}_{0.99}^{119mm}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{Se}$ при температурах 80 (*a, c, e*) и 295 К (*b, d, f*). Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие $^{119m}\text{Sn}^0$, $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$, а также показано положение линий, отвечающих центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$.

($p = 3.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 80 К и $p = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 295 К). Спектр при 80 К представляет собой суперпозицию двух заметно уширенных линий: $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ ($\delta = 3.60(2) \text{ мм/с}$, $\Gamma = 1.34(2) \text{ мм/с}$) и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ ($\delta = 1.56(2) \text{ мм/с}$, $\Gamma = 1.34(2) \text{ мм/с}$), причем различие интенсивностей этих линий объясняется уже обсуждавшейся выше высокой концентрацией дырок. Как видно из рис. 3, *e, f*, с повышением температуры указанные линии в спектре $\text{Pb}_{0.99}^{119mm}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{Se}$ заметно сближаются и еще более уширяются (при 295 К для $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ $\delta = 3.36(2) \text{ мм/с}$, $\Gamma = 1.79(2) \text{ мм/с}$ и для $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ $\delta = 2.0(2) \text{ мм/с}$, $\Gamma = 1.79(2) \text{ мм/с}$). Все эти факты объясняются процессами электронного обмена между разновалентными центрами олова.

Существенно, что величина отношения площадей R под спектрами $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ для $\text{Pb}_{0.99}^{119mm}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{Se}$ увеличивается от $R = 1.2(1)$ при 80 К до $R = 3.0(1)$ при 295 К, что противоречит более резкой температурной зависимости коэффициента Мессбауэра для двухвалентного олова и объясняется изменением энергетического расстояния между вершиной валентной зоны и примесными состояниями олова.

3.2. Материнские атомы ^{119}Sb

Типичные спектры примесных атомов ^{119}Sb для образцов PbS и PbSe при 80 К приведены на рис. 4. Спектр электронных образцов представляет собой наложение двух линий. Ширины обеих линий ($\Gamma = 1.33(2) \text{ мм/с}$) существенно превышают аппаратную ширину, что указывает на искажение кубической симметрии локального окружения дочерних атомов ^{119m}Sn , образовавшихся

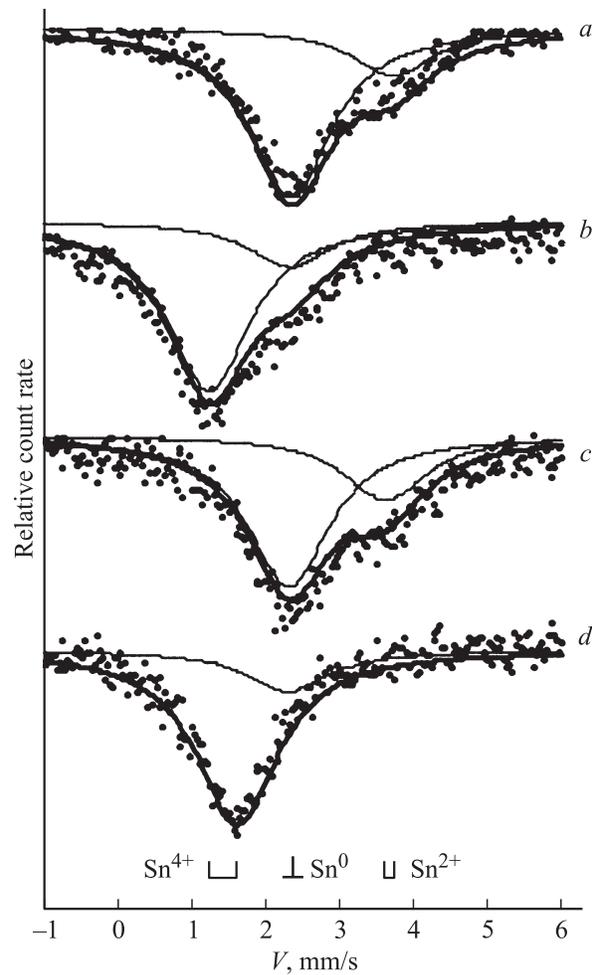


Рис. 4. Мессбауэровские спектры примесных атомов $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$ при температуре 80 К для образцов PbS (*a, b*) и PbSe (*c, d*), как электронных (*a, c*), так и дырочных (*b, d*). Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие $^{119m}\text{Sn}^0$, $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$, а также показано положение линий, отвечающих центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$, $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ и $^{119m}\text{Sn}^0$.

после распада атомов ^{119}Sb . Причиной этого искажения может быть различие в размерах замещаемых и замещающих атомов. Более интенсивная линия (площадь под ней составляет $\sim 78\%$ от площади всего спектра для PbS и $\sim 70\%$ для PbSe) имеет изомерный сдвиг $\delta = 2.34(1)$ мм/с, характерный для интерметаллических соединений олова, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^0$ в анионной подрешетке PbS и PbSe. В ближайшем окружении этих центров находятся атомы свинца и взаимодействие олова с ними приводит к изомерному сдвигу, типичному для металлических сплавов олова. Очевидно, что атомы $^{119m}\text{Sn}^0$ образуются из атомов ^{119}Sb , находящихся в анионной подрешетке PbS и PbSe. Вторые линии в спектрах имеют изомерные сдвиги $\delta = 3.73(1)$ мм/с для PbS и $\delta = 3.61(1)$ мм/с для PbSe, характерные для нейтральных центров олова $[\text{Sn}]^0$ в халькогенидах свинца, и их следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ в катионных подрешетках PbS и PbSe. Очевидно, что атомы $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ образуются из атомов ^{119}Sb , находящихся в катионных подрешетках PbS и PbSe.

Спектр дырочных образцов также представляет собой наложение двух уширенных линий ($\Gamma = 1.33(2)$ мм/с). Одна из этих линий (площадь под ней составляет $\sim 20\%$ от площади всего спектра для PbS и PbSe) имеет изомерный сдвиг, близкий к изомерному сдвигу спектра $^{119m}\text{Sn}^0$. Эта линия преобладала в образцах *n*-типа, однако ее интенсивность в образцах *p*-типа существенно уменьшается. Объясняется это тем, что место локализации примесных атомов сурьмы в решетках PbS и PbSe зависит от характера нарушения стехиометричности материала. В образцах с избытком свинца сурьма локализуется преимущественно в анионной подрешетке, а в образцах с избытком серы — преимущественно в катионной подрешетке. Вторая линия имеет изомерный сдвиг, характерный для ионизованных центров олова $[\text{Sn}]^{2+}$ в халькогенидах свинца, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ в катионной подрешетке PbS и PbSe.

Следует отметить, что центр ^{119m}Sn в анионной подрешетке PbS и PbSe представляет собой антиструктурный дефект и, как следует из независимости изомерного сдвига спектра $^{119m}\text{Sn}^0$ от типа проводимости материала, зарядовое состояние антиструктурного дефекта не зависит от положения уровня Ферми.

3.3. Материнские атомы ^{119m}Te

Типичные спектры примесных атомов ^{119m}Te для образцов PbS и PbSe при 295 К приведены на рис. 5. Видно, что экспериментальные спектры образцов *n*-типа представляют собой наложение двух уширенных линий. Интенсивная линия (площадь под ней составляет $\sim 85\%$ от площади всего спектра и $\Gamma = 1.34(2)$ мм/с) имеет изомерный сдвиг $\delta = 2.34(2)$ мм/с, который отвечает атомам $^{119m}\text{Sn}^0$, имеющим в своем окружении атомы свинца. Этот спектр следует приписать центрам олова, образовавшимся после распада материнских атомов ^{119m}Te , находящихся в анионной подрешетке. Менее

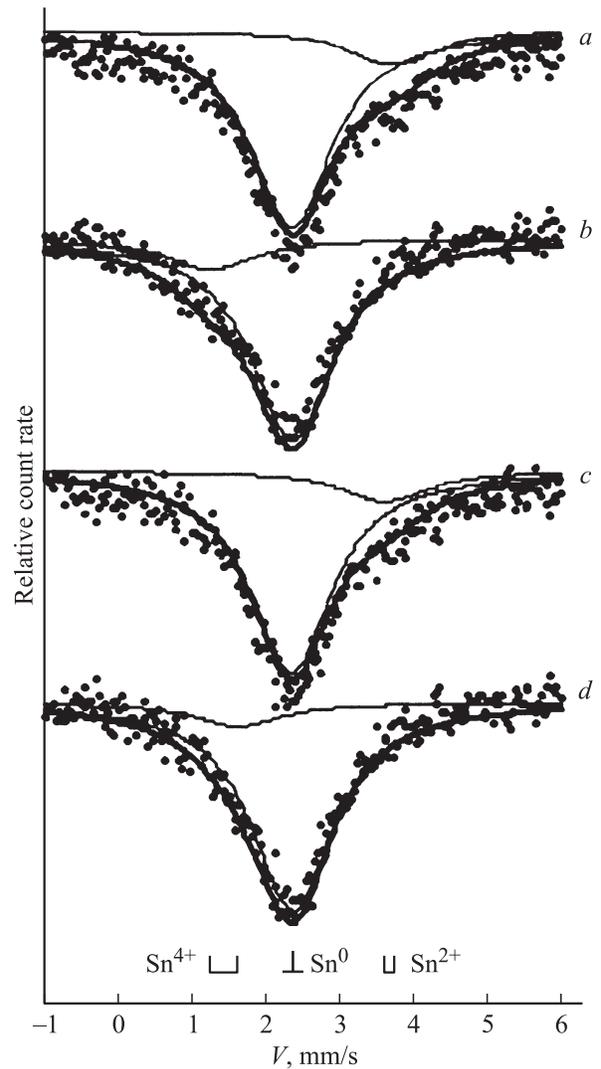


Рис. 5. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Te (^{119m}Sn) при температуре 80 К образцов PbS (a, b) и PbSe (c, d), как электронных (a, c), так и дырочных (b, d). Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие $^{119m}\text{Sn}^0$, $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ и $^{119m}\text{Sn}^{4+}$, а также показано положение линий, отвечающих центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$, $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ и $^{119m}\text{Sn}^0$.

интенсивная линия ($\Gamma = 1.45(2)$ мм/с) имеет изомерный сдвиг $\delta = 3.73(1)$ для PbS и $\delta = 3.61(1)$ мм/с для PbSe. Эти сдвиги отвечают нейтральным центрам олова $[\text{Sn}]^0$ в катионной подрешетке халькогенидах свинца, т.е. дочерним атомам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$, возникшим после распада материнских атомов ^{119m}Te , сместившимся за счет энергии отдачи из анионных в катионные узлы решетки.

Эмиссионные спектры образцов *p*-типа также представляют собой наложение двух линий. Наряду с интенсивной линией $^{119m}\text{Sn}^0$, отвечающей атомам олова в анионной подрешетке (площадь под ней составляет $\sim 88\%$ от площади всего спектра и $\Gamma = 1.34(2)$ мм/с), спектр содержит и менее интенсивную линию, изомерный сдвиг

которой ($\delta = 1.36(1)$ для PbS и $\delta = 1.60(1)$ мм/с для PbSe) отвечает ионизованным центрам олова $[\text{Sn}]^{2+}$ в катионной подрешетке халькогенидах свинца.

4. Заключение

Все рассмотренные выше изменения в эмиссионных мессбауэровских спектрах примесных атомов ^{119m}Sn в халькогенидах свинца в зависимости от положения химического потенциала в запрещенной зоне полупроводника наблюдались и в абсорбционных мессбауэровских спектрах примесных атомов олова в PbSe и PbS [1,2]. Очевидно, это не подтверждает предположение о различии в тонкой структуре эмиссионных и абсорбционных спектров олова в PbSe и PbS, когда реализуется ситуация медленного электронного обмена. По-видимому, механизм возникновения многозарядных ионов олова в результате конвертированного изомерного перехода в материнских атомах ^{119m}Sn справедлив лишь для свободных атомов, тогда как в конденсированных средах с высокой концентрацией носителей тока конечной зарядовой формой стабилизации дочернего атома является зарядовое состояние материнского атома.

Как и ожидалось, значительная величина энергии отдачи атомов ^{119}Sb после радиоактивного распада материнских атомов ^{119m}Te приводит к появлению заметной доли смещенных атомов ^{119m}Sn , однако большая часть атомов ^{119m}Sn после распада $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119m}\text{Sn}$ остается в анионной подрешетке, играя роль антиструктурных дефектов. В отличие от атомов олова в катионной подрешетке антиструктурные дефекты ^{119m}Sn оказываются электрически неактивными центрами.

Работы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 02-02-17306).

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, **30**, 884 (1996).
- [3] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Н.В. Максимова, Л.В. Прокофьева. ФТП, **29**, 1388 (1995).
- [4] В.Ф. Мастеров, С.И. Бондаревский, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТП, **33**, 772 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

Two-electron tin centres in lead chalcogenides due to nuclear reactions

S.A. Nemov, P.P. Seregin, Yu.V. Kozhanova, N.P. Seregin*

St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia
*Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences
198103 St. Petersburg, Russia