

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

© А.В. Марченко<sup>+</sup>, Е.И. Теруков\*, П.П. Серегин<sup>+</sup>, А.Н. Раснюк<sup>+</sup>, В.С. Киселев<sup>+</sup>

<sup>+</sup> 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  $z \leq 0$ . 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°С 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  $^{119}\text{Sb}$ , готовились путем сплавления образцов  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  с безносительным препаратом  $^{119}\text{Sb}$ , так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы не превышала  $10^{17}\text{ см}^{-3}$ . 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  $\text{SnO}_2$ . 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  $\text{Sn}^{2+}$ .

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  $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ . 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  $\text{Sn}^{4+}$ .

В общем случае центральный сдвиг  $S$  мессбауэровских спектров определяется изомерным  $\delta$  и квадратичным доплеровским  $D$  сдвигами

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

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

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

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

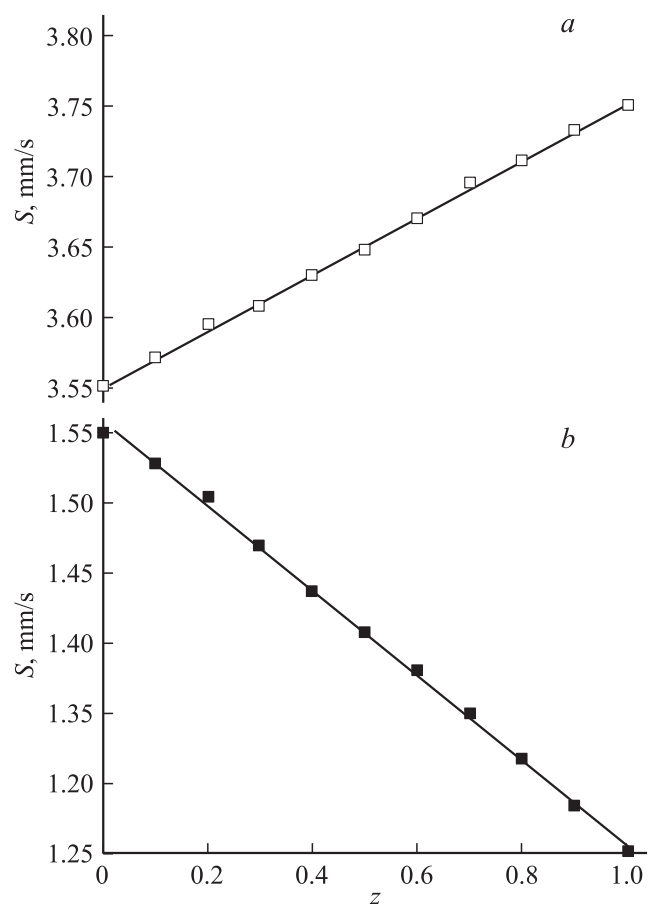
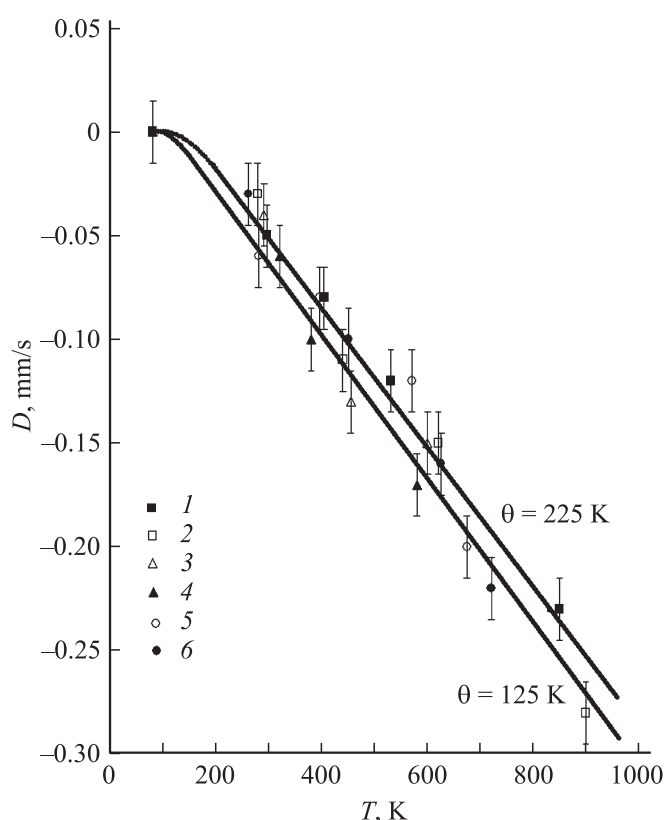


Рис. 1. Зависимости изомерного сдвига эмиссионных мессбауэровских спектров примесных атомов  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) в  $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$  (*a*) и  $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$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

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

На рис. 2 представлены теоретические температурные зависимости доплеровского сдвига мессбауэровского спектра для изотопа  $^{119}\text{Sn}$  для дебаевских температур 125 и 250 К (дебаевская температура для халькогенидов свинца меняется от 125 К для  $\text{PbTe}$  до 225 К для  $\text{PbS}$  [15]) и экспериментальные температурные зависимости доплеровских сдвигов мессбауэровских спектров для описанных выше центров  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  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  $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$  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  $^{119}\text{Sn}$  для дебаевских температур  $\theta = 125$  и  $225$  K (показаны сплошными линиями) и экспериментальные температурные зависимости центральных сдвигов мессбауэровских спектров для центров  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  в твердых растворах на основе  $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ : 1 —  $\text{Sn}^{2+}$  в  $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}$ , 2 —  $\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{Pb}_{0.985}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{S}$ , 3 —  $\text{Sn}^{2+}$  в  $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{Se}$ , 4 —  $\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Se}$ , 5 —  $\text{Sn}^{2+}$  в  $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ , 6 —  $\text{Sn}^{4+}$  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  $\text{Sn}^{2+}$  отвечает нейтральным состояниям центра олова, а линия четырехвалентного олова  $\text{Sn}^{4+}$  — двукратно ионизованным состояниям центра олова. Изменяя соотношение концентраций олова  $N_{\text{Sn}}$  и акцепторов  $N_A$  в твердых растворах  $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ , можно получить в мессбауэровском спектре любое контролируемое соотношение интенсивностей линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ . В частности, на рис. 3 приведены эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119m}\text{Sn}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) 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  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  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  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  соответственно) зависит от  $z$ .

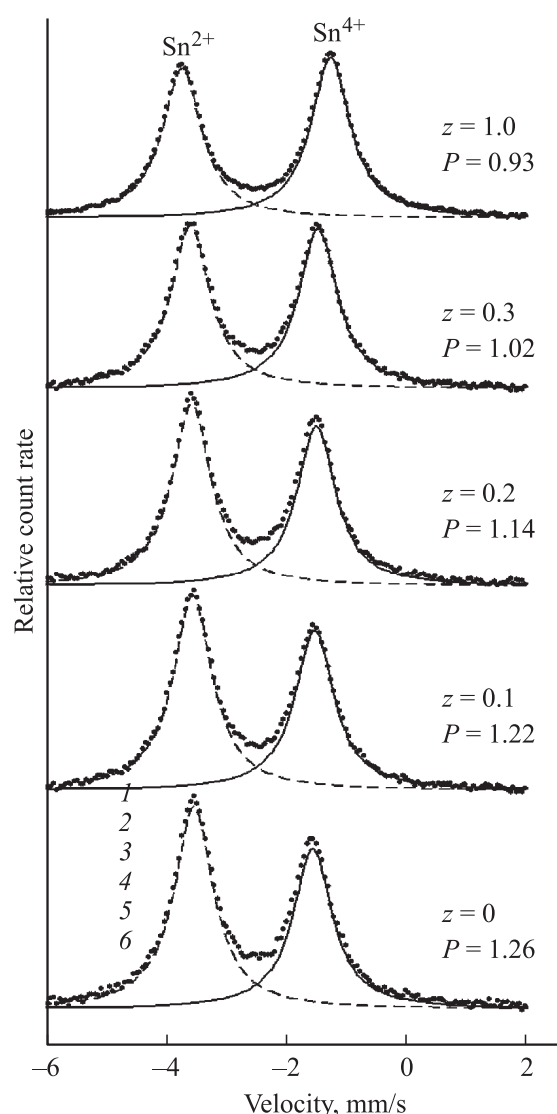
Определяемая из мессбауэровских спектров примесных атомов  $^{119m}\text{Sn}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) образцов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$  величина  $P$  может быть записана как

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

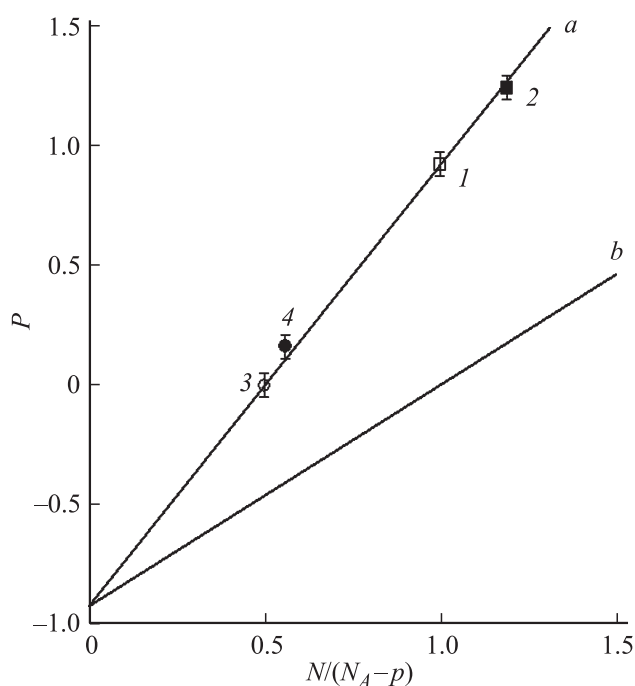
(где  $N_n, N_i$  — концентрации и ионизованных центров олова соответственно,  $f_n, f_i$  — коэффициенты Мессбауэра для этих центров) и зависит от соотношения концентраций олова  $N_{\text{Sn}}$  и акцепторов  $N_A$ :

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

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



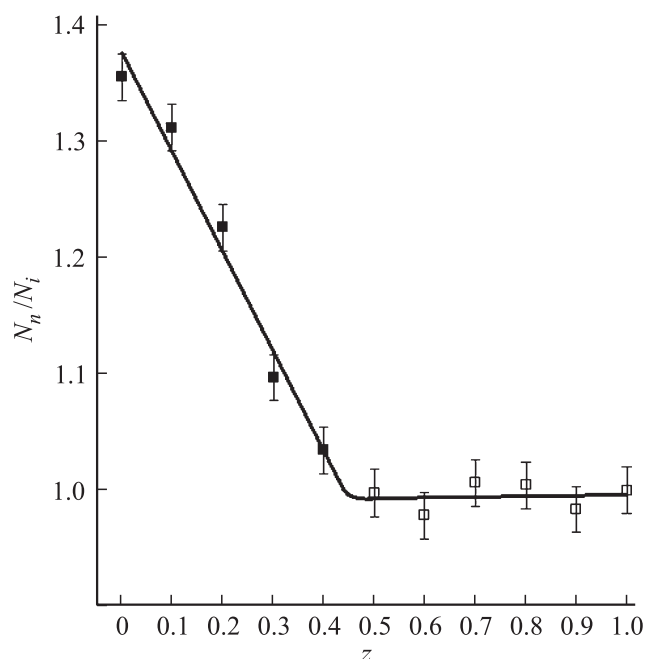
**Рис. 3.** Эмиссионные мессбауэровские спектры при 80 K примесных атомов  $^{119m}\text{Sn}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) в твердых растворах  $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ . Для каждого спектра показано значение  $P = \frac{S_{\text{Sn}^{2+}}}{S_{\text{Sn}^{4+}}}$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



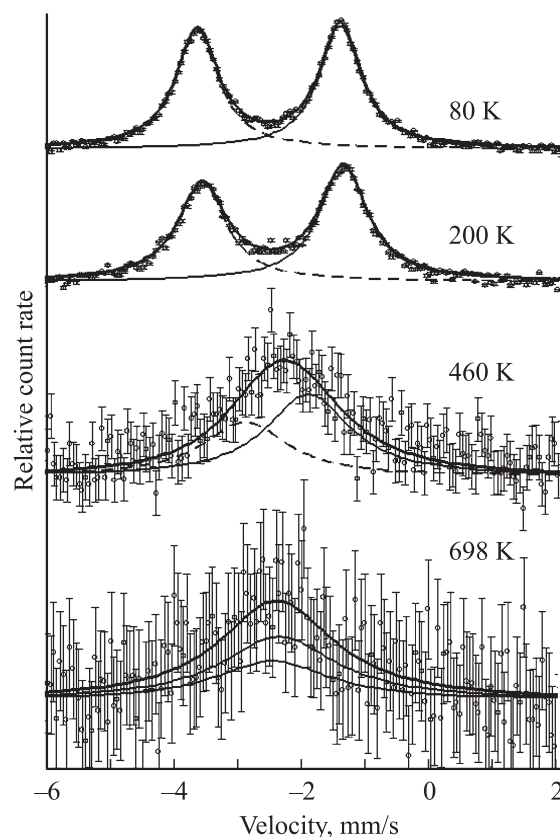
**Рис. 4.** Зависимость  $P$  от  $N/(N_A - p)$  для  $\text{Pb}_{0.985}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$  (точки 1, 2) и  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$  (точки 3, 4) при  $z = 1$  (точки 1, 3) и  $z = 0$  (точки 2, 4). Линии показывают теоретические зависимости для случаев, когда олово является двухэлектронным (а) и одноэлектронным (б) центром.

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

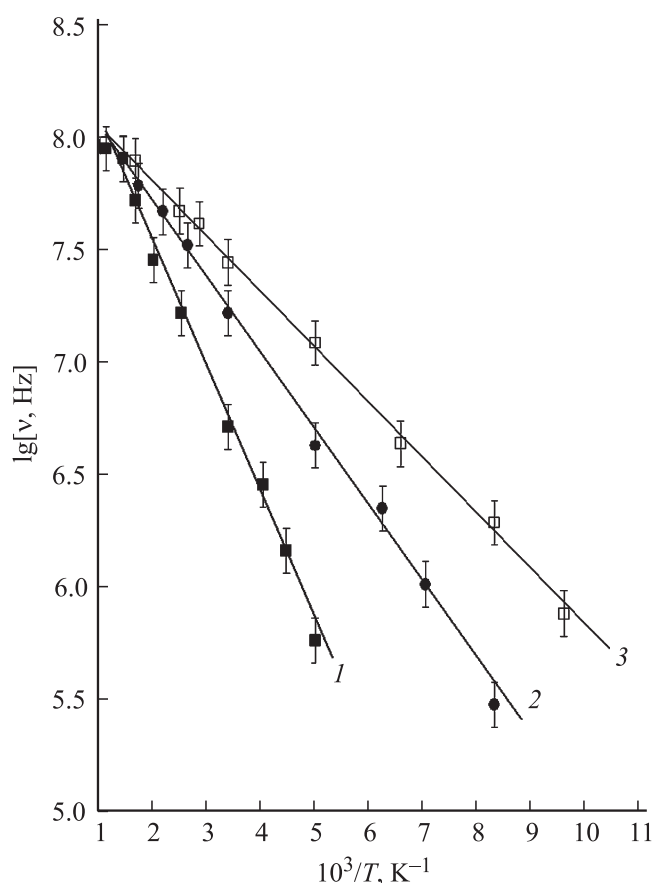
Можно сделать вывод, что примесные атомы олова в твердых растворах  $\text{PbS}_{1-z}\text{Se}_z$  находятся в узлах катионной подрешетки и являются двухэлектронными донорами. Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов линии  $\text{Sn}^{3+}$  указывает на то, что олово образует в  $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$  двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией. Наконец, дырочный характер проводимости и отсутствие вырождения для образцов  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$  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  $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ . При определении из мессбауэровских спектров концентраций центров  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  отношение коэффициентов Мессбауэра для этих центров принималось равным 0.93(1).



**Рис. 6.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) твердых растворов  $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  при различных температурах. Показано положение линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ .



**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).

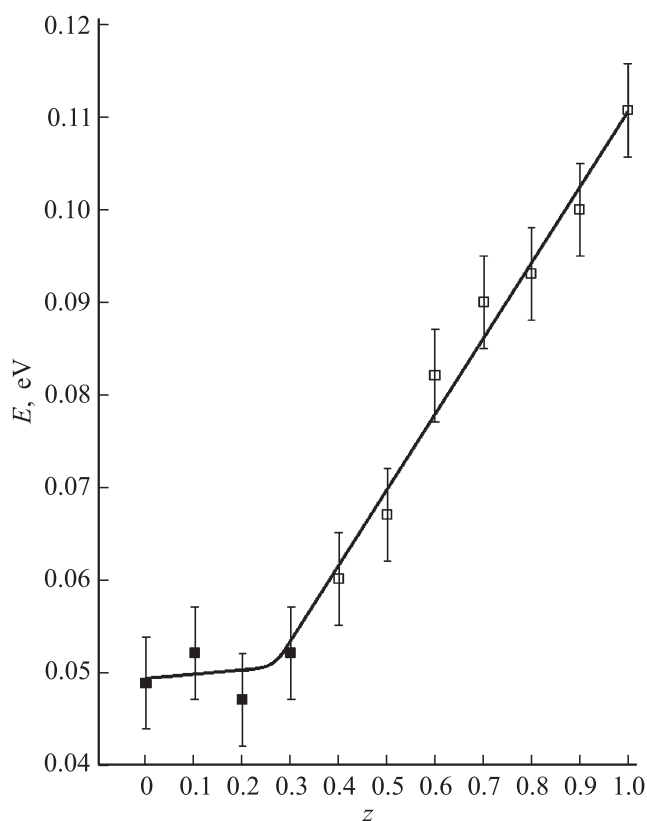
водника (а следовательно, и донорные уровни олова находятся в нижней половине запрещенной зоны), тогда как для  $z \leq 0.4$  химический потенциал находится на фоне валентной зоны полупроводника (следовательно, донорные уровни олова находятся на фоне валентной зоны, а концентрация дырок оказывается сравнимой 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 единичную 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  $N_A \gg 2N_{Sn}$ .

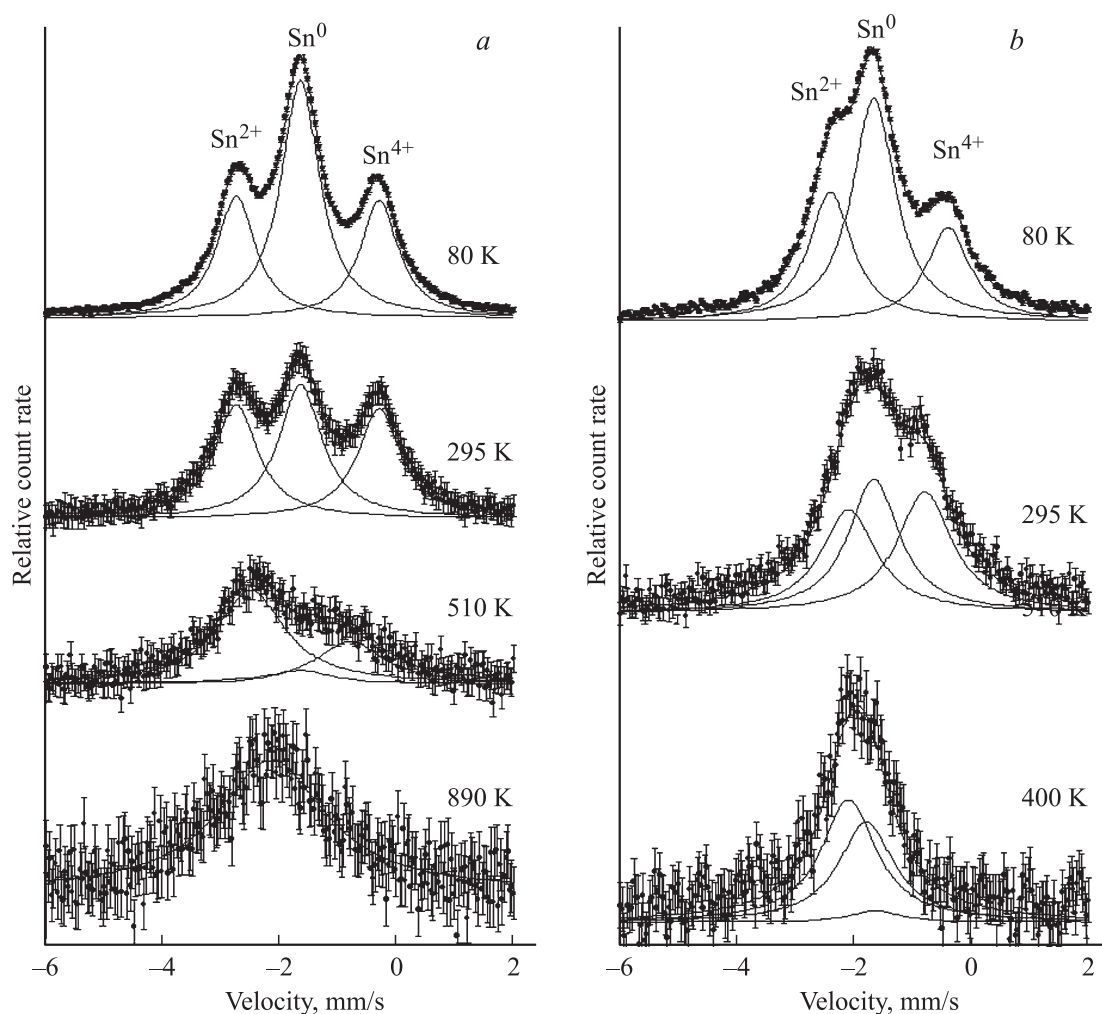
Следующим этапом было исследование температурных зависимостей центрального сдвига мессбауэровских спектров образцов, содержащих одновременно нейтральное и ионизованное состояние примесных атомов олова. В качестве таких материалов были выбраны составы  $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$ . Мессбауэровские спектры  $^{119m}Sn$  ( $^{119m}Sn$ ) указанных твердых растворов при 80 К представляют собой суперпозицию двух линий аппаратурной 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  $\text{Sn}^0$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ .

заны температурные зависимости частоты электронного обмена  $\nu$  между центрами  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  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  $^{119}\text{Sb}$ , 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  $\text{Sn}^0$  (одиночная линия с центральным сдвигом  $\sim 2.34$  мм/с, типичным для интерметаллических соединений олова), а также выше рассмотренным центрам  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  (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  $\text{Sn}^0$  (что характерно для интерметаллических соединений олова) и сближению линий  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  с одновременным их уширением. Это объясняется процессами электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова, причем температурные зависимости частоты электронного обмена между центрами  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  совпадают с таковыми, полученными для примесных атомов, образующихся в халькогенидах свинца после радиоактивного распада  $^{119m}\text{Sn}$ , 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. Bagraev. 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. Мастерov, 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, H.B. Rakhmatullayev, M.K. Bakhadyrkhanov. Phys. Status Solidi. A: Appl. Mater. Sci., **121**, 571 (1990).
- [12] Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, В.Ф. Мастерov, 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<sup>+</sup>, E.I. Terukov\*, P.P. Seregin<sup>+</sup>,  
A.N. Rasnjuk<sup>+</sup>, V.S. Kisilev<sup>+</sup>

<sup>+</sup> 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.