

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТЫ
ДВУХЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ПРИМЕСНЫМИ *U*-МИНУС
ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В PbS

Марченко А.В.¹, Николаева А.В.¹, Серегин Н.П.¹, Серегин П.П.¹,
Бобохужаев К.У.²

¹Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена

²Национальный университет Узбекистана, Узбекистан, Ташкент
e-mail: ppseregin@mail.ru

Идеология двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией (*U*-минус центров) широко используется для объяснения электрических и магнитных свойств кристаллических и аморфных полупроводников, а также для создания моделей высокотемпературной сверхпроводимости. Наиболее эффективным методом идентификации *U*-минус центров в полупроводниках и сверхпроводниках, оказалась мессбауэровская спектроскопия [1]. В частности, методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ¹¹⁹Sn было показано, что в сульфиде свинца примесные атомы олова изоэлектронно замещают атомы свинца и образуют *U*-минус центры [2, 3], были также определены параметры микроскопической модели *U*-минус центров олова [4]. Однако остается открытым принципиально важный для теории сверхпроводимости вопрос о возможности существования двухэлектронного обмена между нейтральными и ионизованными *U*-минус центрами в полупроводниках и сверхпроводниках - реализация такого обмена является одним из условий справедливости модели высокотемпературной сверхпроводимости с участием *U*-минус центров.

Впервые попытка наблюдения двухэлектронного обмена была сделана в работе [5] для случая примесных атомов олова в халькогенидах свинца. Однако использовался абсорбционный вариант мессбауэровской спектроскопии, что ограничило верхнюю границу температурного интервала измерения спектров (~ 300 К) и это не позволило наблюдать процесс электронного обмена. В работах [6 - 8] для целей идентификации *U*-минус центров в полупроводниках была предложена эмиссионная мессбауэровская спектроскопия, что позволяет использовать для измерения мессбауэровских спектров резонансный детектор и, как результат, существенно

увеличить верхнюю границу температурного интервала измерения спектров.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными донорными *U*-минус центрами олова в сульфиде свинца PbS методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119m}Sn(^{119m}Sn) с использованием резонансного детектора.

Твердые растворы Pb_{0.99}Sn_{0.01}S, Pb_{0.97}Sn_{0.01}Na_{0.01}Tl_{0.01}S и Pb_{0.96}Sn_{0.02}Na_{0.01}Tl_{0.01}S 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 часов. Все образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl.

Мессбауэровские источники готовили с использованием препарата ¹¹⁸Sn, облученного потоком нейтронов ~ 10¹⁵ см⁻²с⁻¹ в течение шести месяцев. Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре CM 4201 Ter-Lab с резонансным детектором, позволяющим повысить эффективность регистрации спектров (использовался пластмассовый сцинтиллятор с равномерно распределенными по объему частицами конвертора SnO₂, приготовленного из обогащенного до 96% изотопа ¹¹⁹Sn). Изомерные сдвиги даны относительно поглотителя SnO₂. За аппаратную ширину спектральной линии принималась ширина экспериментального спектра с источником Ca^{119m}SnO₃ (0.80(1) mm/s).

В качестве первого этапа было предпринято исследование температурных зависимостей центрального сдвига мессбауэровских спектров образцов, содержащих либо только нейтральное, либо только ионизованное состояние примесных атомов олова.

Исходя из литературных данных [4], предполагалось, что олово, являясь изоэлектронной примесью в PbS, образует в нижней половине запрещенной зоне донорные уровни. Очевидно, что только нейтральное состояние центров олова можно реализовать в электронном материале. В качестве такого материала был выбран состав Pb_{0.99}Sn_{0.01}S, содержащий сверхстехиометрический свинец (в сульфиде свинца сверхстехиометрический свинец образует одноэлектронные донорные состояния, лежащие на фоне зоны проводимости). Образец был электронный с концентрацией носителей ~ 3·10¹⁹ см⁻³ при 80 К и 295 К. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119m}Sn(^{119m}Sn) твердого раствора Pb_{0.99}Sn_{0.01}S в интервале температур 80 – 900 К представляли собой одиночные линии, центральный сдвиг которых слабо зависит от температуры и близок к центральному сдвигу мессбауэровского спектра сульфида двухвалентного шести координ-

нированного олова. Следует сделать вывод, что мессбауэровские спектры твердого раствора $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ относятся к центрам двухвалентного шести координированного олова Sn_6^{2+} в катионной подрешетке PbS , которые отвечают нейтральному состоянию донорного U -минус центра олова.

Только полностью ионизованное состояние центров олова в твердых растворах на основе сульфида свинца следовало наблюдать в компенсированном дырочном материале (когда концентрации олова N_{Sn} и мелкого акцептора N_{A} удовлетворяют соотношению $N_{\text{Sn}} = 2N_{\text{A}}$). В качестве такого материала был выбран состав $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ (в сульфиде свинца примесные атомы натрия и таллия образуют одноэлектронные акцепторные состояния на фоне валентной зоны). Образец был дырочным с концентрацией носителей $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при 80 К и 295 К. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ твердого раствора $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ в интервале температур 80 – 900 К представляли собой одиночные линии, центральный сдвиг которых слабо зависит от температуры и близок к центральному сдвигу мессбауэровского спектра ^{119}Sn сульфида четырехвалентного шести координированного олова. Следовательно, спектры твердого раствора $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ относятся к центрам четырехвалентного шести координированного олова Sn_6^{4+} в катионной подрешетке PbS , которые отвечают двукратно ионизованному состоянию донорного U -минус центра олова.

Ширина мессбауэровских спектров центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} близка к аппаратурной при 80 и 295 К ($\sim 0.80 \text{ mm/s}$), и увеличивается с повышением температуры (достигая значения $\sim 1.1 \text{ mm/s}$ при 900 К), что объясняется диффузионным уширением.

В качестве второго этапа было предпринято исследование температурной зависимости центрального сдвига мессбауэровского спектра образца, содержащего одновременно нейтральное и ионизованное состояния примесных атомов олова. В качестве такого материала был выбран состав $\text{Pb}_{0.96}^{119\text{m}}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$. Образец был дырочный с концентрацией носителей $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ при 80 К и $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при 295 К. Предполагалось, что концентрации нейтральных и ионизованных центров олова в нем будут приблизительно одинаковыми. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ при 80 К (рис. 1) представляют собой суперпозицию двух линий аппаратурной ширины и одинаковой интенсивности, центральные сдвиги которых отвечают центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . Повышение температуры сопровождается уменьшением относительной интенсивности линии Sn_6^{2+} , что объясняется более резкой

температурной зависимостью доли безотдачных процессов для соединений двухвалентного олова по сравнению с соединениями четырехвалентного олова. С повышением температуры линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} уширяются и сближаются. Тот факт, что в частично компенсированных образцах не наблюдается однократно ионизованный центр Sn_6^{3+} , подтверждает вывод, что олово в решетке PbS образует двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией.

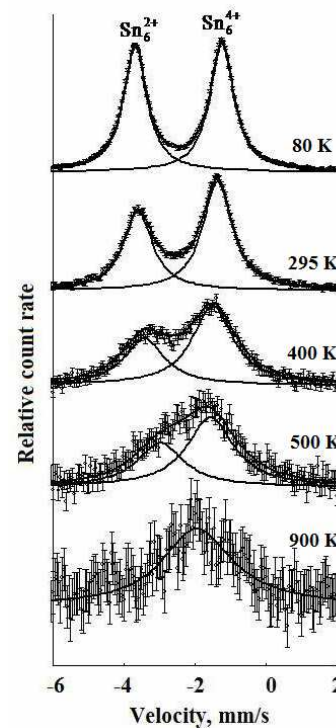


Рис. 1

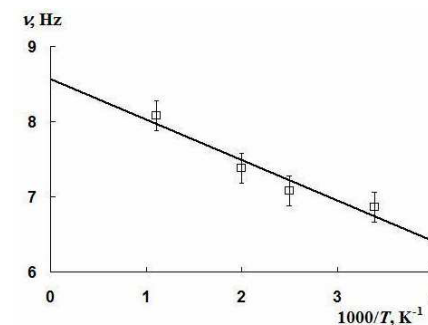


Рис. 2

Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ твердого раствора $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ при различных температурах. Показано положение синглетных линий, отвечающих центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Рис. 2. Температурная зависимость частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Спектры на рис. 1 иллюстрируют типичную картину электронного обмена между двумя состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . Отсутствие в спектрах промежуточного зарядового состояния центров олова Sn_6^{3+} свидетельствует, что обмен осуществляется путем переноса одновременно двух электронов.

Для определения частоты электронного обмена обработка экспериментальных спектров (т.е. зависимость скорости счета детектора N от скорости движения источника V) проводилась методом наименьших квадратов в предположении, что форма спектральной линии определяется соотношением [9]

$$N(V) = -\frac{AC + BD}{C^2 + D^2}, \quad (1)$$

где

$$A = J_{\text{Sn}_6^{2+}} \left(G_{\text{Sn}_6^{4+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1} + \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1} \right), \quad B = J_{\text{Sn}_6^{2+}} \left(\delta_{\text{Sn}_6^{2+}} - V \right) + J_{\text{Sn}_6^{4+}} \left(\delta_{\text{Sn}_6^{2+}} - V \right),$$

$$C = \left(G_{\text{Sn}_6^{2+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1} \right) \left(G_{\text{Sn}_6^{4+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1} \right) - \left(\delta_{\text{Sn}_6^{2+}} - V \right) \left(\delta_{\text{Sn}_6^{4+}} - V \right) - \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1} \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1},$$

$$D = \left(\delta_{\text{Sn}_6^{2+}} - V \right) \left(G_{\text{Sn}_6^{4+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}^{-1} \right) + \left(\delta_{\text{Sn}_6^{4+}} - V \right) \left(G_{\text{Sn}_6^{2+}} + \tau_{\text{Sn}_6^{2+}}^{-1} \right),$$

$J_{\text{Sn}_6^{2+}}, J_{\text{Sn}_6^{4+}}$ - амплитуды линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно,

$G_{\text{Sn}_6^{2+}}, G_{\text{Sn}_6^{4+}}$ - ширины линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно,

$\tau_{\text{Sn}_6^{2+}}, \tau_{\text{Sn}_6^{4+}}$ - времена жизни центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} соответственно,

причем из-за недостатка экспериментальных параметров принималось, что

$$G_{\text{Sn}_6^{2+}} = G_{\text{Sn}_6^{4+}} = G \quad \text{и} \quad \tau_{\text{Sn}_6^{2+}} = \tau_{\text{Sn}_6^{4+}} = \tau.$$

На рис. 2 показана температурная зависимость частоты электронного обмена $\nu = \tau^{-1}$ между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . Энергия активации обмена составляет 0.11(2) eV. Это соответствует расстоянию уровня Ферми от вершины валентной зоны в частично компенсированных дырочных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}$ [10] и указывает на то, что электронный обмен между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} реализуется с использованием состояний валентной зоны. В пользу такого механизма свидетельствует и тот факт, что обмен наблюдается в области малых концентраций олова, когда невозможен процесс непосредственного обмена электронами между центрами

ми олова.

Таким образом, методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) обнаружен процесс двухэлектронного обмена между нейтральными Sn_6^{2+} и двукратно ионизованными Sn_6^{4+} донорными U -минус центрами олова в дырочных частично компенсированных твердых растворах $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и показано, что энергия активации обмена составляет 0.11(2) eV. Это соответствует расстоянию уровня Ферми от вершины валентной зоны в частично компенсированных дырочных твердых растворах на основе сульфида свинца, легированных оловом, и указывает на то, что электронный обмен реализуется с использованием состояний валентной зоны.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бордовский Г.А., Немов С.А., Марченко А.В., Серегин П.П. ФТП. 2012. т. 46. № 1. с. 3-23.
- [2] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Немов С.А., Серегин П.П. ФТП. 1996. Т. 30. № 5. С. 840-851.
- [3] Насрединов Ф.С., Немов С.А., Мастеров В.Ф., Серегин П.П. ФТТ. 1999. т. 41. № 11. с. 1897-1917.
- [4] Немов С.А., Насрединов Ф.С., Серегин П.П., Серегин Н.П., Хужакулов Э.С. Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. № 3. С. 309-312.
- [5] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Немов С.А., Серегин П.П. ФТП. 1996. т. 30. № 5. с. 884-893.
- [6] Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин П.П., Теруков Е.И., Мездрогина М.М. Физика и техника полупроводников. 1998. т. 32. № 6. с. 708-711.
- [7] Немов С.А., Серегин П.П., Иркаев С.М., Серегин Н.П. Физика и техника полупроводников. 2003. т. 37. № 3. с. 279-281.
- [8] Немов С.А., Серегин П.П., Кожанова Ю.В., Серегин Н.П. ФТП. 2003. т. 37. № 12. с. 1414-1419.
- [9] Земсков Б.Г., Любимов В.С., Мартырюк А.Н., Артемова А.А., Пермяков Ю.В., Ионов С.П. ФТП. 1988. Т. 55 Вып. 5. с. 934-936.
- [10] Бордовский Г.А., Марченко А.В., Анисимова Н.И., Зайцева А.В., Серегин П.П. Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 2. С. 297-307.