

ЭФФЕКТ ПЕРЕЗАРЯДКИ АТОМОВ ОЛОВА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb_{1-x}Sn_xS$

*Л.В.Прокофьева, С.В.Зарубо, Ф.С.Насрединов,
П.П.Сергин*

Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xS$ введение акцепторной примеси натрия приводит к ионизации атомов олова до Sn^{+4} .

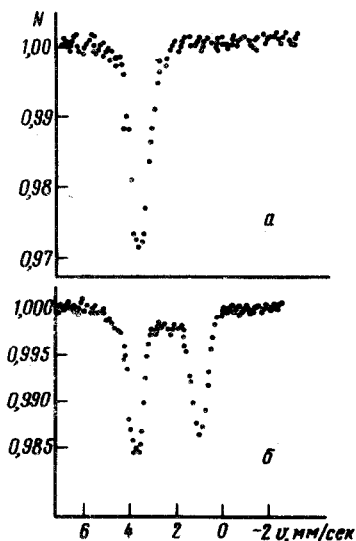
Соединения PbS и SnS образуют твердые растворы на основе PbS ($Pb_{1-x}Sn_xS$, $x \leq 0,1$) с решеткой типа $NaCl$ [1]. Авторы [2] отметили, что если введение мелкой акцепторной примеси натрия в PbS сопровождается возрастанием концентрации дырок, то введение натрия в $Pb_{1-x}Sn_xS$ приводит к эффекту сильной компенсации носителей. Было высказано предположение, что олово в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xS$

играет роль глубокого донорного центра, так что при введении натрия происходит его ионизация с захватом дырок на центрах олова Sn^{+2} и образование центров Sn^{+4} . Нам казалось целесообразным провести исследование процесса ионизации примесных центров олова методом эффекта Мессбауэра, так как параметры мессбауэровских спектров позволяют идентифицировать зарядовое состояние атомов олова и проверить справедливость предположения авторов [2].

Твердые растворы $\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0,98}\text{Sn}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{S}$ синтезировались по методике, описанной в [1]. Использовалось обогащенное до 92% ^{119}Sn . Мессбауэровские спектры снимались при 80 и 295 К с источником CaSnO_3 . Спектры обрабатывались по стандартной программе на БЭСМ-4. Изомерные сдвиги приводятся относительно SnO_2 . Типичные спектры приведены на рисунке.

В зависимости от соотношения времени жизни состояний Sn^{+2} и Sn^{+4} в $\text{Pb}_{0,98}\text{Sn}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{S}$ (τ) и времени жизни мессбауэровского уровня ^{119}Sn ($\tau_0 \sim 10^{-8}$ сек) возможны два варианта мессбауэровских спектров для твердого раствора $\text{Pb}_{0,98}\text{Sn}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{S}$: 1) спектр будет представлять собой наложение двух линий, отвечающих Sn^{+2} и Sn^{+4} ($\tau \gg \tau_0$); 2) спектр будет представлять собой одиночную линию, отвечающую "усредненному" состоянию олова ($\tau \ll \tau_0$).

Из рисунка видно, что мессбауэровский спектр твердого раствора $\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{S}$ представляет собой одиночную линию, изомерный сдвиг которой отвечает двухвалентному олову Sn^{+2} ($\delta = 3,94 \pm 0,02$ мм/сек, ширина линии $\Gamma = 0,81 \pm 0,03$ мм/сек). Легирование твердого раствора примесными атомами натрия приводит к появлению в мессбауэровском спектре образца $\text{Pb}_{0,98}\text{Sn}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{S}$ наряду с линией Sn^{+2} (ее положение совпадает с положением спектра $\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{S}$) и линии четырехвалентного олова Sn^{+4} ($\delta = 1,35 \pm 0,02$ мм/сек, $\Gamma = 0,88 \pm 0,03$ мм/сек).



Мессбауэровские спектры ^{119}Sn при 80 К $\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{S}$ (а) и $\text{Pb}_{0,98}\text{Sn}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{S}$ (б). Тонкая структура спектров не меняется при 295 К, однако для спектра (б) линии Sn^{+2} и Sn^{+4} сближаются (расстояние между ними равно $2,58 \pm 0,03$ мм./сек при 80 К и $2,28 \pm 0,03$ мм./сек при 295 К)

Этот факт указывает на то, что введение акцепторной примеси натрия в твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ приводит к ионизации олова Sn^{+2} до Sn^{+4}

Появление двух линий в мессбауэровском спектре $\text{Pb}_{0,98}\text{Sn}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{S}$ при 80 К и совпадение изомерного сдвига линий, отвечающих Sn^{+2} в $\text{Pb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0,98}\text{Sn}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{S}$, указывает на то, что отсутствует процесс электронного обмена между состояниями Sn^{+2} и Sn^{+4} ($\tau \gg \tau_0$) по крайней мере при 80 К. Однако следует, что при измерении спектров при 295 К наблюдается отчетливое сближение линий Sn^{+2} и Sn^{+4} для $\text{Pb}_{0,98}\text{Sn}_{0,01}\text{Na}_{0,01}\text{S}$. Возможно, что это сближение является следствием начавшегося процесса электронного обмена между центрами Sn^{+2} и Sn^{+4} (процесс электронного обмена между нейтральными и ионизованными примесными центрами железа в арсениде галлия наблюдался методом Мессбауэра в [3]).

В заключение следует подчеркнуть, что перезарядка одного из атомов, образующих решетку твердого раствора, в зависимости от положения уровня Ферми в запрещенной зоне полупроводника, является аномальным эффектом и впервые наблюдается прямым экспериментальным методом. Сложность возникающей здесь проблемы усугубляется тем, что перезарядка атомов олова происходит либо путем одновременного переноса двух электронов, либо через промежуточное нестабильное зарядовое состояние олова и, следовательно, этот процесс не может быть рассмотрен в рамках одноэлектронного приближения.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
9 ноября 1980 г.

Литература

- [1] Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина, Л.В.Поречкая, Е.В.Скуднова, Л.Е.Шелимова. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства, М., изд. Наука, 1967.
- [2] Л.В.Прокофьева, М.Н.Виноградова, С.В.Зарубо. ФТП, 14, 2201, 1980.
- [3] P.P.Seregin, F.S.Nasredinov, A.Sh.Bakhtiyarov. Phys. Stat. Sol., (b) 91, 35, 1979.