

Кожокарь Михаил Юрьевич

канд. физ.-мат. наук, ассистент

Водкайло Екатерина Габриеловна

канд. физ.-мат. наук, ассистент

ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой

университет «Горный»

г. Санкт-Петербург

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ ЦЕНТРОВ ОЛОВА В In_2S_3

Аннотация: в данной работе приводятся результаты изучения электрической активности в примесных атомах олова в In_2S_3 . Температурные зависимости электропроводности и данных эмиссионной мессбауэровской спектроскопии позволили установить природу электрической активности атомов олова.

Ключевые слова: примесные атомы, электронный обмен, эмиссионная мессбауэровская спектроскопия.

Стехиометрические вакансии In_2S_3 , давно привлекают внимание исследователей в связи с аномальным действием примесей на электрические свойства. Для сульфидов индия было обнаружено, что концентрация носителей заряда меняется при отклонении состава от стехиометрического, и не зависит от примесей акцепторного типа.

Чистые и легированные оловом 0,7 ат.% образцы готовили по стандартной методике [1]. Часть образцов отжигались в парах серы (800 К, 5 ч). Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}$ снимали при 95 и 295 К на спектрометре SM-4201 с источником $\text{Ca}^{119\text{mm}}\text{SnO}_3$, относительно SnO_2 представлены изомерные сдвиги.

Все образцы относятся к высокоомным кристаллам, описанным в [2]. Температурная зависимость электропроводности представлена на рис. 1, на ней имеются участки с энергиями активации 0,55 и 0,38 эВ. У образцов, легированных

оловом, наблюдается резкое увеличение электропроводности (рис. 1). Энергии активации электропроводности у таких образцов будут значительно меньше.

U^- -центр – это точечный дефект, который может отдать (или принять) два электрона, причем для него энергия ионизации первого электрона больше энергии ионизации второго электрона, следовательно дефект может существовать в двух зарядовых состояниях, различающиеся на заряда электрона, а промежуточное зарядовое состояние оказывается неустойчивым. Это объясняется тем, что на U^- -центре находятся два спаренных по спину электрона и спиновое взаимодействие препятствует удалению одного электрона. Если оба состояния центра имеют одинаковую локальную симметрию, то такой U^- -центр является донором (или акцептором), если локальная симметрия различна, то U^- -центр является амфотерным.

Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Sn для образцов $\text{In}_2\text{S}_3\text{Sn}$ состояли из двух компонент которые соответствуют U^- -центрам Sn^{4+} и Sn^{2+} . U^- -центры Sn^{2+} находятся в окружении, симметрия которого является кубической. Спектр U^- -центра Sn^{4+} показывает, что тот находится в окружении, симметрия которого ниже кубической. Величины изомерных сдвигов спектров свидетельствуют о атомах серы в ближайшем окружении олова.

Образцы, которые были получены в результате отжига демонстрируют значительное усиление температурной зависимости электропроводности по сравнению с нелигированным образцом (рис. 1). В эмиссионных мессбауэровских спектрах образцов пропадает линия U^- -центра Sn^{2+} и остается только линия U^- -центра Sn^{4+} (рис. 2).

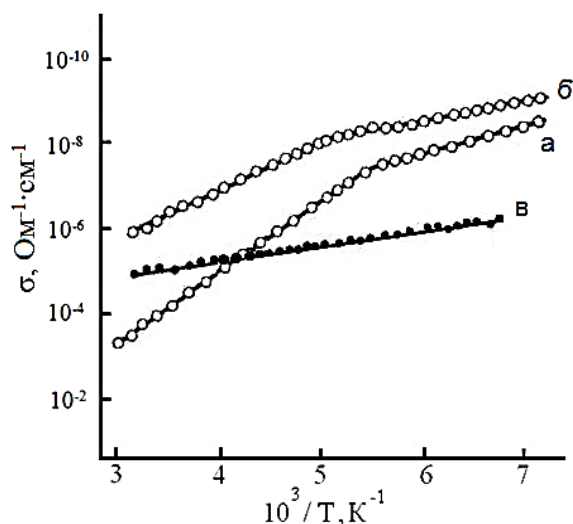


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности In_2S_3 (а), после отжига $\text{In}_2\text{S}_3\text{Sn}$ (б) и $\text{In}_2\text{S}_3\text{Sn}$ до отжига в парах серы (в)

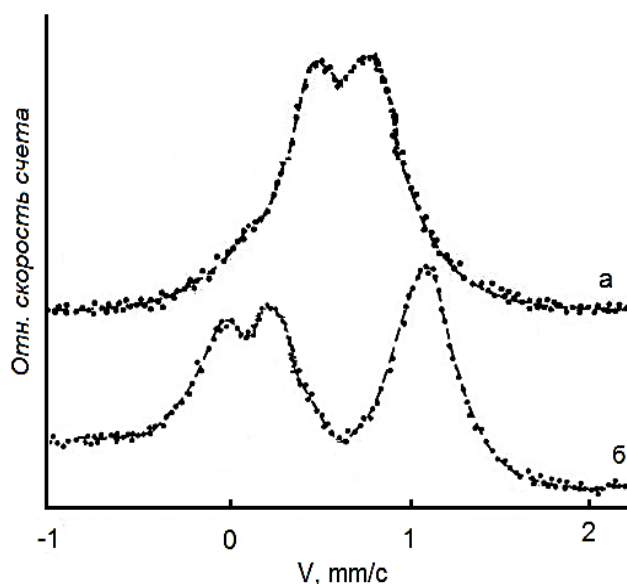


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры при 95 К примесных атомов после отжига $^{119\text{m}}\text{Sn}$ в In_2S_3 (а) и до после отжига в парах серы (б)

Примесь олова также влияет и на электропроводность, это следует из экспериментов по отжигу кристаллов в парах серы. Из рисунка рис. 2, видно, что изменяется и соотношение концентраций U-центров Sn^{2+} и Sn^{4+} . Это означает, что примесь олова является электрически активной.

Энергия активации составляет 0,37 эВ, что говорит о существенно меньшей собственной электропроводности. Собственная проводимость может измениться при легировании оловом и последующем отжиге. Локализация электронных состояний вблизи краев разрешенных зон из-за рассеяния на заряженных примесных атомах олова и собственных дефектах ведет к изменению структуры зон.

Заряды различных состояний примесных атомов олова отличаются на два заряда электрона (Sn^{2+} и Sn^{4+}), причем оба состояния одновременно наблюдаются в одном образце. Это служит доказательством того, что, подобно олову в халькогенидах свинца [3; 4], олово в сульфиде свинца образует U-центры с отрицательной корреляционной энергией. Термин «корреляция» означает, что между двумя случайными величинами существует связь (корреляция) – такая связь существует между первой и второй энергией ионизации примесного атома

и поэтому их разность будет являться корреляционной энергией. Но, U^- -центры Sn^{2+} и Sn^{4+} находятся в положениях с различной симметрией, следовательно, можно считать, что U^- -центры Sn^{2+} находятся в тетраэдрических узлах, а U^- -центры Sn^{4+} – в октаэдрических узлах In_2S_3 . U^- -центры Sn^{2+} будут являться ионизованными акцепторами, а U^- -центры Sn^{4+} – ионизованными донорами.

Список литературы

1. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 664 с.
2. Насредин Ф.С. Идентификация нейтрального и ионизованного состояний донорного центра олова и наблюдение двухэлектронного обмена между центрами олова в твердых растворах на основе PbS и PbSe / Ф.С. Насредин, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин // ЖЭТФ. – 1984. – Т. 87. – Вып. 3. – С. 951–959.
3. Бордовский Г.А. Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца / Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, А.В. Зайцева, М.Ю. Кожокар, П.П. Серегин // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – Вып. 4. – С. 437–440.
4. Бордовский Г.А. Мессбауэровские U^- -центры олова в халькогенидах свинца и германия / Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, М.Ю. Кожокар, А.С. Налетко // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2012. – Вып. №144. – С. 21–29.