

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

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОЛОВА В In_2S_3

Аннотация: в настоящей работе приводятся результаты изучения U^- -центров олова с отрицательной корреляционной энергией в In_2S_3 . Примесь олова оказывает влияние на электропроводность In_2S_3 . Это влияние является результатом действия самих примесных атомов олова, и нарушением стехиометрии кристалла при введении в него атома олова.

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

Электрическая активность U^- -центров была обнаружена для примесных атомов олова в халькогенидах свинца [1; 2]. Попытки обнаружить аналогичные центры в In_2Te_3 и Ga_2Te_3 были неудачными, потому что олово в данных полупроводниках оказалось электрически не активным [3]. В данной работе были идентифицированы U^- -центры олова в In_2S_3 , а также рассмотрена их электрическая активность.

В работе применялись монокристаллические образцы, выращенные в парах иода [4]. В качестве источника использовались поликристаллы In_2S_3 , стехиометрические или легированные 0.15, 0.35 и 0.6 ат% олова. Электропроводность измерялась четырехзондовым методом в интервале температур от 170 до 295 К. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119m}Sn снимались с источником $Ca^{119m}SnO_3$.

Температурная зависимость электропроводности, описывается экспонентами (рис. 1, а).

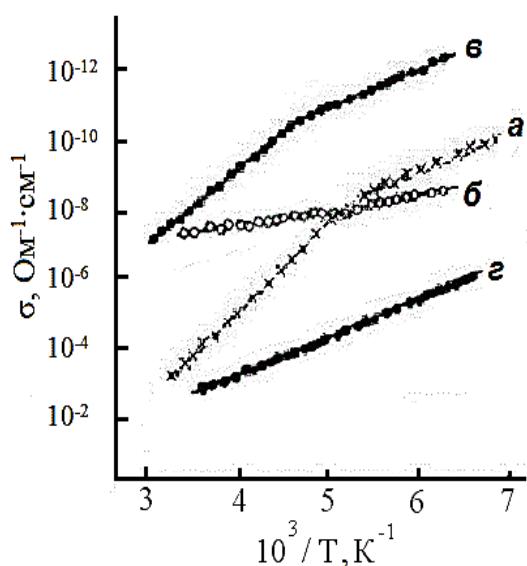


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности In_2S_3 (а), $\text{In}_2\text{S}_3+0.6$ ат% Sn (б), In_2S_3 после отжига в парах серы (в), $\text{In}_2\text{S}_3+0.6$ ат% Sn после отжига в парах серы (г)

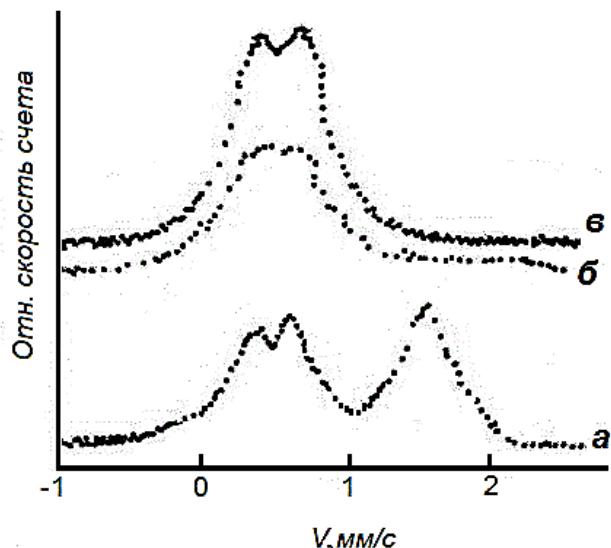


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры при 90 К примесных атомов ^{119m}Sn образцов $\text{In}_2\text{S}_3+0.15$ ат% Sn (а), $\text{In}_2\text{S}_3+0.35$ ат% Sn (б) и $\text{In}_2\text{S}_3+0.6$ ат% Sn после отжига в парах серы (в)

Эмиссионные мессбауэровские спектры отвечают двум состояниям олова (рис. 2, а): Sn^{2+} (одиночная линия) и Sn^{4+} (дублет). Величины изомерных сдвигов свидетельствуют о том, что в ближайшем окружении олова находятся только атомы серы.

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, различающихся на заряда электрона, а промежуточное зарядовое состояние оказывается неустойчивым. С физической точки зрения 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. Симметрия U^- -центров Sn^{2+} является

кубической, тогда как U⁺-центры Sn⁴⁺ находятся в окружении, симметрия которого ниже кубической. Для сульфида индия можно считать, что U⁺-центры Sn²⁺ занимают тетраэдрические позиции, а U⁺-центры Sn⁴⁺ – октаэдрические позиции. Интенсивность U⁺-центров Sn²⁺ и Sn⁴⁺ будет зависеть от концентрации олова. Для образца, содержащего 0.15 ат% олова, спектр отвечает присутствию только U⁺-центра Sn⁴⁺ (рис. 2, б).

Отжиг образцов в парах серы (785°C, 3ч) приводит к изменению энергии активации (0.27 и 0.14 эВ) и электропроводности (рис. 1, в). Также отжиг сопровождается уменьшением величины электропроводности до значений, меньших, чем у нелегированных образцов, при этом наблюдаются две энергии активации (0.32 и 0.20 эВ) (рис. 1, г). В связи с этим, отжиг приводит к отсутствию в эмиссионном мессбауэровском спектре линии, отвечающей U⁺-центру Sn²⁺ (рис. 2, в).

Примесь олова оказывает влияние на электропроводность сульфида индия, заряды двух состояний олова в In₂S₃ различаются на два заряда электрона и оба состояния наблюдаются одновременно в одном образце, следовательно, можно считать, что олово в In₂S₃ образует U⁺-центры с отрицательной корреляционной энергией, подобные центрам олова в халькогенидах свинца [1; 2]. Но этому выводу противоречит тот факт, что ионы U⁺-центров Sn²⁺ и Sn⁴⁺ будут находиться в различных кристаллографических положениях. Следовательно, можно считать тетраэдрические U⁺-центры Sn²⁺ однократно ионизованными акцепторами, а октаэдрические U⁺-центры Sn⁴⁺ – однократно ионизованными донорами. Равновесие между U⁺-центрами Sn²⁺ и Sn⁴⁺ устанавливается при высокотемпературной обработке кристаллов. Уменьшение концентрации атомов олова в образцах или их отжиг приводит к уменьшению концентрации анионных вакансий, являющихся донорами, и, как следствие, к росту концентрации ионизованных U⁺-центров олова донорного типа.

Список литературы

1. Бордовский Г.А. Мессбауэровские U⁻-центры олова в халькогенидах свинца и германия / Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, М.Ю. Кожокарь, А.С. Налетко // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2012. – Вып. №144. – С. 21–29.
2. 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. Кожокарь, П.П. Серегин // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – Вып. 4. – С. 437–440.
3. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 664 с.
4. Насрединов 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. Насрединов, Л.В. Прокофьева, П.П. Серегин // ЖЭТФ. – 1984. – Т. 87. – Вып. 3. – С. 951–959.