(cc) BY

Кожокарь Михаил Юрьевич
канд. физ.-мат. наук, ассистент
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»
г. Санкт-Петербург

ПРИМЕСНЫЕ U-МИНУС ЦЕНТРЫ ОЛОВА В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ A4B6 И A5B6

Аннотация: *в настоящей работе представлены исследования по идентификации методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на материнских изотопах* $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$, $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ *и* $^{119m}Te(^{119m}Sn)$ *примесных U-минус центров олова в халькогенидных кристаллических (PbS, PbSe) и стеклообразных* (Ge_xS_{1-x}, Ge_xSe_{1-x}, As_xS_{1-x} *и* As_xSe_{1-x}) *полупроводниках, причем указанные центры образуются в результате ядерных превращений материнских атомов в соответствующих узлах кристаллической решетки PbS, PbSe (т.е. в положениях свинца и халькогена) и в узлах структурной сетки стекла (т.е. в положениях мышьяка, германия и халькогенов). Для определения количественного состава исследуемых стекол и кристаллов была использована рентгенофлуоресцентная спектроскопия.*

Ключевые слова: *олово, халькогенидные полупроводники.*

Актуальность работы

Поведения примесных атомов в полупроводниках базируются на представлениях, что при внедрении примесного центра в кристаллическую решетку или в неупорядоченную структурную сетку стекла в запрещенной зоне полупроводника образуется одноэлектронный донорный (или акцепторный) уровень. При изменении положения уровня Ферми этот уровень отдает (принимает) один электрон. Однако возможны случаи, когда примесный центр образует в запрещенной зоне полупроводника две полосы локализованных состояний (двухэлектронные центры), причем величина корреляционной энергии:

$$U = W_2 - W_1, \quad (1)$$

Content is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 license (CC-BY 4.0)

(где W_1 и W_2 – первая и вторая энергии ионизации центра) может быть как $U > 0$ (двухэлектронные центры с положительной корреляционной энергией), так и $U < 0$ (двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией, U-минус центры).

Представления о существовании примесных U-минус центров в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) широко используется для объяснения электрических, термических и магнитных свойств указанных материалов (отсутствие примесной проводимости, фиксация химического потенциала вблизи середины запрещенной зоны, отсутствие сигнала электронного парамагнитного резонанса).

Эффективным методом идентификации примесных U-минус центров является мессбауэровская спектроскопия, которая позволяет определить зарядовые состояния центров, симметрию их локального окружения, природу электрической активности в полупроводниках.

Объектами исследований служили стеклообразные и кристаллические сплавы систем Ge_xS_{1-x}, Ge_xSe_{1-x}, As_xS_{1-x}, As_xSe_{1-x}, $Pb_{1-x}Sn_xS$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Составы этих образцов приведены по составу исходной шихты, определенной с погрешностью ± 0.005. Спектры измерялись на промышленном приборе X-Art M. Возбуждение рентгенофлуоресценции атомов осуществляется рентгеновской трубкой. Для получения количественной информации о химическом составе анализируемого образца спектры обрабатывались с помощью программного обеспечения спектрометра. Спектрометр позволяет обнаруживать примеси с порогом обнаружения ~ 10^{-4} ат.%. Спектры рентгеновской флуоресценции измерялись при значениях анодного напряжения U от 12 до 50 кВ.

Для определения концентрации олова в халькогенидах свинца также был использован метод стандарта (использовался стандарт $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Se$ – для него определялись площади под $L_{\alpha 1,2}$-линией свинца и $K_{\alpha 1,2}$-линией олова, определялась атомная доля олова, а затем строилась калибровочная зависимость $x_{РФА} = f(x)$, которая апроксимировалась полиномом второй степени (рис. 1). Этот полином и его график служили градуировочными соотношениями для определения

Содержимое доступно по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 license (CC-BY 4.0)

состава мишеней по полученному из спектров значению $x_{РФА}$ с погрешностью ± 0.0007. Для демонстрации такой возможности на рис. 1 дополнительно нанесены экспериментальные значения $x_{РФА}$ твердых растворов $Pb_{0.99}Sn_{0.01}$ и $Pb_{0.983}Sn_{0.017}Se$. Видно, что для всех образцов экспериментальные данные хорошо укладываются на градуировочные соотношения между величинами x и $x_{РФА}$ [1]. Разброс данных объясняется большой погрешностью в определении значения x для исходной шихты (не лучше ±0.005).

Разработанная методика по определению количественного состава стеклообразных сплавов, а также концентрации примеси олова в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xS$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$, использовалась в дальнейшем для аттестации исследуемых образцов.

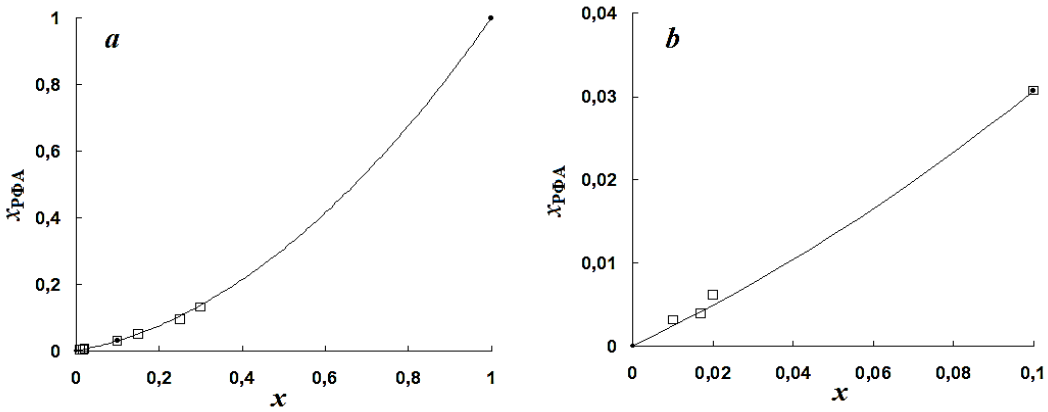

Рис. 1. (a) Зависимость $x_{РФА} = f(x)$ для $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в области составов от 0 до 1. Точками показаны значение x и $x_{РФА}$, использованные для построения калибровочной зависимости (она проведена сплошной линией). (b) Зависимость $x_{РФА} = f(x)$ для $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в области составов от 0 до 0.1. Квадратными символами показаны значения x и $x_{РФА}$ для составов $Pb_{1-x}Sn_xSe$. (b) Спектры измерялись при U = 50 кВ.

Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре SM 4201 TerLab. Для калибровки скоростной шкалы спектрометра использовалась абсорбционная мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{119}Sn (источником служил $Ca^{119mm}SnO_3$, а поглотителями $CaSnO_3$, SnS, SnS_2, SnSe, $SnSe_2$, SnAs и Sn_3As_4 –

Content is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 license (CC-BY 4.0)

для всех перечисленных соединений известны значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления).

Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия $^{119mm}Sn(^{119m}Sn)$

Дочерние атомы $^{119mm}Sn$ в решетках PbS и PbSe образуют донорные центры с отрицательной корреляционной энергией, причем центры Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} отвечают соответственно нейтральному и двукратно ионизованному состояниям донорного центра, тогда однократно ионизованное состояние примесных U-минус центра (Sn_6^{3+}) оказывается нестабильным.

Атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада $^{119mm}Sn$ в структуре стеклообразных халькогенидов германия стабилизируются в виде ионов Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} в узлах германия, имеют в своем локальном окружении только атомы халькогенов и их заселенности зависят от состава стекла и технологии его получения. Эти ионы являются однократно ионизованными акцепторными (Sn_6^{2+}) и однократно ионизованными донорными состояниями амфотерного U-минус центра олова.

Материнские атомы $^{119mm}Sn$ в структурной сетке стеклообразных халькогенидов мышьяка образуют собственные структурные единицы, так что дочерние атомы ^{119m}Sn стабилизируются в структурных единицах олова в виде электрически неактивных ионов четырехвалентного шести координированного олова Sn_6^{4+} (модель Губанова-Мотта) [2].

Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия $^{119}Sb(^{119m}Sn)$

Примесные атомы сурьмы в решетках халькогенидов свинца распределяются между катионными и анионными подрешетками – в электронных образцах основная часть сурьмы локализована в анионной подрешетке, а в дырочных образцах основная часть сурьмы локализована в катионной подрешетке (рис. 2). Атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада ^{119}Sb, в анионной подрешетке PbS и PbSe электрически неактивны, тогда как в катионной подрешетке атомы олова образуют донорные U-минус центры (центры Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} отвечают соответственно нейтральному и двукратно ионизованному состояниям

Содержимое доступно по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 license (CC-BY 4.0)

донорного центра). Наблюдался процесс электронного обмена между нейтральными и двукратно ионизованными U-минус центрами олова с использованием состояний разрешенных зон.

Атомы сурьмы в структуре стеклообразных халькогенидов германия образуют собственные структурные единицы. Атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада ^{119}Sb, образуют ионы Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+}, заселенности которых зависят от состава стекла и технологии его получения. Эти ионы являются однократно ионизованными акцепторными (Sn_6^{2+}) и однократно ионизованными донорными состояниями амфотерного U-минус центра олова.

Атомы сурьмы в халькогенидах мышьяка координационные состояния двух- и четырехвалентного олова различны (Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+}) и олово играет роль примесных U-минус центров амфотерного типа (рис. 3) [3].

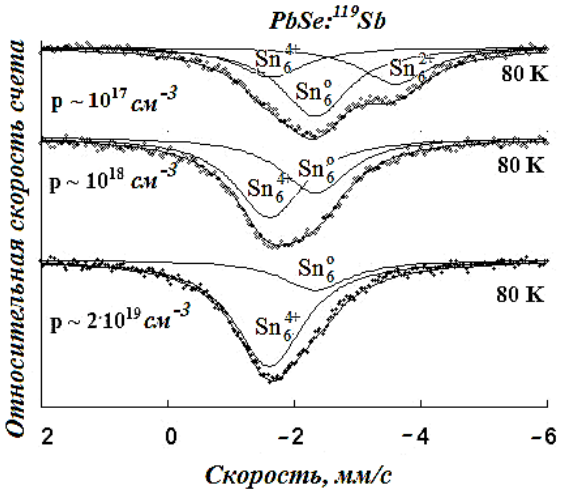

Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры при 80 К дырочных образцов PbSe:^{119}Sb с различной концентрацией носителей. Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие Sn_6^0, Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}.

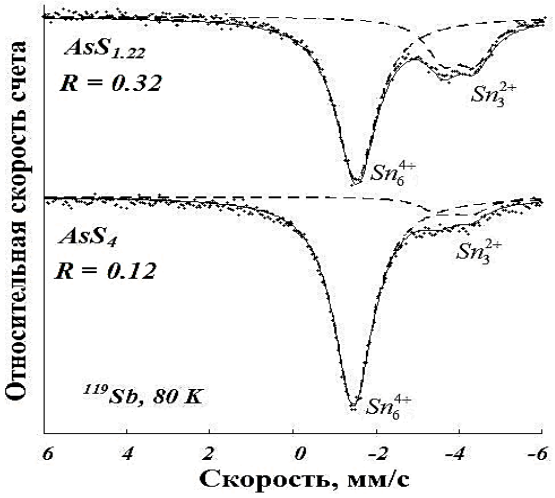

Рис. 3. Мессбауэровские спектры $^{119}Sb(^{119m}Sn)$ стеклообразных $AsSe_{0.4}$ при 80 К. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+}. Закалка расплава от 700°С на воздухе.

Content is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 license (CC-BY 4.0)

Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия ^{119m}Te(^{119m}Sn)

Материнские атомы ^{119m}Te в структурной сетки стеклообразных халькогенидов германия и мышьяка занимают анионные узлы халькогена, так что большая часть дочерних атомов ^{119m}Sn, стабилизирующихся в анионных узлах в виде центров Sn^0, оказываются электрически неактивными, тогда как их меньшая часть, смещенных в катионные узлы, образует амфотерные U-минус центры.

Заключение

На основании данных мессбауэроской спектроскопии установлено, что примесные атомы олова в катионных подрешетках кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводников образуют электрически активные U-минус центры, причем в кристаллических полупроводниках примесных U-минус центры олова проявляют донорную активность, а в стеклообразных полупроводниках – амфотерную активность. В анионных подрешетках примесные атомы олова электрически неактивны.

Электрическая активность примесных атомов олова, находящихся в катионных узлах, и отсутствие таковой для примесных атомов олова, находящихся в анионной подрешетке объясняется тем, что:

– олово в катионной подрешетке образует ионно-ковалентные связи с атомами халькогенов в своем локальном окружении, типичные для полупроводниковых соединений A^4B^6, и для него реализуются возможность образовывать в запрещенной зоне локальные энергетические уровни;

– олово в анионной подрешетке образует интерметаллические химические связи с атомами в своем локальном окружении, типичные для металлов и интерметаллических соединений, в которых отсутствуют условия для образования локальных энергетических уровней.

Электронная конфигурация атомов олова $4d^{10}5s^25p^2$. При вхождении в сетку стекла олово образует химические связи с атомами халькогена, используя два 5*p*-электрона (реализуется состояние Sn^{2+}), причем остаются неиспользованным спаренные по спину два 5*s*-электрона («одиночная пара электронов» или «неподеленная пара электронов»). Согласно идеи Андерсона спиновое взаимодействие

Содержимое доступно по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 license (CC-BY 4.0)

двух 5*s*-электронов препятствует одиночной ионизации электронов примесных атомов олова и, в результате, образуются два центра Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+} («пара с переменной валентностью»), которые представляют собой однократно ионизованные акцепторные и донорные состояния – амфотерные U-центры олова.

Различие природы электрической активности олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках объясняется следующим:

– олово в кристаллических PbS и PbSe находится в узлах кристаллической решетки и не имеет возможности изменить свое координационное состояние (оба центра Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+} находятся в одном координационном состоянии и, естественно, олово может образовывать только донорные уровни);

– олово в халькогенидных стеклах может перестраивать свое координационное состояние из-за податливости структурной сетки стекла, два зарядовых состояния центра оказываются в различных координационных состояниях и, естественно, олово может образовывать только амфотерные U-минус центры.

Список литературы

1. Кожокарь М.Ю. Определение состава стекол мышьяк-селен методом рентгенофлуоресцентного анализа // Труды конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и северо-запада «ФизикА.СПБ». – СПб., 2010. – С. 19–20.

2. Кожокарь М.Ю. U- – центры олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках / М.Ю. Кожокарь, А.В. Зайцева // XLIX Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс». – Новосибирск, 2011. – С. 362.

3. Кожокарь М.Ю. Примесные центры, образующиеся в результате ядерных превращений в стеклообразных халькогенидах мышьяка // Труды Конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и северо-запада «ФизикА.СПБ». – СПб., 2012. – С. 106–107.

Content is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 license (CC-BY 4.0)