

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЕ ЦЕНТРЫ  
С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ  
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  $Pb_{1-x}Sn_xS$

*Согласно распределению Гиббса получена зависимость концентрации промежуточного зарядового состояния  $Sn^{3+}$  двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией в  $PbS$  от величины корреляционной энергии. Продемонстрировано, что указанное состояние олова может быть обнаружено с помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}Sn$  при высоких температурах. По температурной зависимости концентрации носителей тока для твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , различающихся степенью компенсации донорной примеси олова акцептором, определена корреляционная энергия двухэлектронных центров олова, равная  $(0,054 \pm 0,002)$  эВ. Зарядовое*

*состояние центров олова в анионной подрешетке PbS не зависит от положения уровня Ферми и, следовательно, антиструктурные дефекты олова в решетке PbS электрически неактивны.*

Согласно данным мессбауэровской спектроскопии [1] изоэлектронная примесь олова в PbS при малых концентрациях действует как донор: для электронных образцов  $Pb_{1-x}Sn_xS$  мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  отвечают только двухвалентному олову  $Sn^{2+}$ , тогда как для дырочных образцов  $Pb_{1-x}Sn_xAs$  (здесь  $A$  — одноэлектронный акцептор, например, натрий или таллий,  $x > 2x$ ) — только четырехвалентному олову  $Sn^{4+}$ . Предполагается, что примесные атомы олова замещают двухвалентный свинец в решетке PbS и образуют в запрещенной зоне донорные уровни, причем линия  $Sn^{2+}$  в мессбауэровских спектрах отвечает нейтральным относительно катионной подрешетки ( $[Sn^{2+}]$ ), а линия  $Sn^{4+}$  — двукратно ионизованным состояниям ( $[Sn^{4+}]$ ) донорного центра олова в PbS. Отсутствие линии  $Sn^{3+}$  (однократно ионизованного донорного центра олова) в мессбауэровских спектрах, измеренных при 80 K на частично компенсированных образцах  $Pb_{1-x}Sn_xAs$ , интерпретируется как доказательство того, что олово образует в PbS двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией.

Таким образом, в запрещенной зоне полупроводника образуется две полосы локализованных состояний олова, разделенных на величину корреляционной энергии

$$U = E_1 - E_2, \quad (1)$$

где  $E_1$  — энергия уровня, на котором локализован электрон, превращая центр  $Sn^{3+}$  в центр  $Sn^{2+}$ ;  $E_2$  — энергия уровня, на котором локализован электрон, превращая центр  $Sn^{4+}$  в центр  $Sn^{3+}$ .

Целью настоящей работы являлось установление возможности наблюдения в мессбауэровских спектрах  $^{119}Sn$  твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xAs$  состояний, отвечающих промежуточному зарядовому состоянию олова  $Sn^{3+}$ ; установление температурных зависимостей химического потенциала и концентрации носителей тока, а также выяснение природы электрической активности примесных атомов олова в антиструктурных позициях решетки PbS.

#### *Обнаружение однократно ионизованного состояния центров олова в PbS методом мессбауэровской спектроскопии*

Используя распределение Гиббса, можно получить выражение для концентрации примесных центров олова с разным числом электронов в твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xAs$

$$\frac{N_{Sn^{2+}}}{N_{Sn^{3+}}} = \frac{g_{Sn^{2+}}}{g_{Sn^{3+}}} \exp \left[ \frac{F - E_1}{kT} \right] \quad (2)$$

и

$$\frac{N_{Sn^{3+}}}{N_{Sn^{4+}}} = \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}} \exp \left[ \frac{F - E_2}{kT} \right] \quad (3)$$

[где  $F$  — уровень химического потенциала,  $k$  — постоянная Больцмана [2],  $N_{Sn^{2+}}$  и  $N_{Sn^{4+}}$  — концентрации центров  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{3+}$  и  $Sn^{4+}$  соответственно,  $g_{Sn^{2+}}$ ,  $g_{Sn^{3+}}$  и  $g_{Sn^{4+}}$  — факторы вырождения для центров  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{3+}$  и  $Sn^{4+}$  соответственно (если за донорные свойства олова ответственны Ss-электроны, то  $g_{Sn^{2+}} = 1$ ,  $g_{Sn^{3+}} = 2$  и  $g_{Sn^{4+}} = 1$ )] и поскольку

$$N_{Sn^{2+}} + N_{Sn^{3+}} + N_{Sn^{4+}} = N_{Sn}, \quad (4)$$

где  $N_{Sn}$  — общая концентрация олова, то

$$\begin{aligned} N_{Sn^{2+}} &= N_{Sn} \left\{ 1 + \frac{g_{Sn^{2+}}}{g_{Sn^{3+}}} \exp \left[ \frac{E_1 - F}{kT} \right] + \frac{g_{Sn^{4+}}}{g_{Sn^{3+}}} \exp \left[ \frac{E_2 + E_1 - 2F}{kT} \right] \right\}^{-1}, \\ N_{Sn^{3+}} &= N_{Sn} \left\{ 1 + \frac{g_{Sn^{2+}}}{g_{Sn^{3+}}} \exp \left[ \frac{F - E_1}{kT} \right] + \frac{g_{Sn^{4+}}}{g_{Sn^{3+}}} \exp \left[ \frac{E_2 - F}{kT} \right] \right\}^{-1}, \\ N_{Sn^{4+}} &= N_{Sn} \left\{ 1 + \frac{g_{Sn^{2+}}}{g_{Sn^{3+}}} \exp \left[ \frac{F - E_1}{kT} \right] + \frac{g_{Sn^{4+}}}{g_{Sn^{3+}}} \exp \left[ \frac{2F - E_1 - E_2}{kT} \right] \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Максимальная концентрация  $Sn^{3+}$  (с точностью до  $kT \ln \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}}$ ) достигается

при  $F = \frac{E_1 + E_2}{2}$ , и она может быть рассчитана по формуле

$$\left[ N_{Sn^{3+}} \right]_{\max} = N_{Sn} \left\{ 1 + 2 \frac{\sqrt{g_{Sn^{2+}} g_{Sn^{4+}}}}{g_{Sn^{3+}}} \exp \left[ -\frac{U}{kT} \right] \right\}^{-1}. \quad (6)$$

Температурные зависимости  $N_{Sn^{3+}}/N_{Sn}$  для различных величин корреляционной энергии приведены на рис. 1. Видно, что в области  $T < 300$  К имеем  $N_{Sn^{3+}}/N_{Sn} \approx 1$  и ЭТИМ объясняется отсутствие линий от центров  $Sn^{5+}$  в мессбауэровских спектрах  $^{57}Sn$ , измеренных при  $T < 300$  К [1]. Однако, как видно из рис. 1, концентрация центров  $Sn^{3+}$  становится сравнимой с общей концентрацией олова при  $T > 400$  К и, в принципе, возможна их идентификация методом мессбауэровской спектроскопии.

Для обнаружения однократно ионизованного состояния центров олова в твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_x$  необходимо, чтобы уровень химического потенциала был зафиксирован между уровнями  $E_1$  и  $E_2$  (что выполняется при соблюдении условия  $N_A = N_{Sn}$ , где  $N_A$  — концентрация акцепторов), кроме того, необходимо провести измерение мессбауэровских спектров при относительно

высоких температурах (что требует использования высоких концентраций олова). Поэтому для исследований были приготовлены твердые растворы состава  $Pb_{0.98}Sn_{0.01}Na_{0.01}S$ . Образцы 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. Использовался обогащенный до 96% препарат  $^{119}Sn$ . Образцы были однофазными и имели структуру типа  $NaCl$ . В качестве акцепторных примесей использовались натрий и таллий. Исходная шихта составлялась в предположении, что примесные атомы олова, натрия и таллия замещают атомы свинца. Мессбауэровские спектры снимались с источником  $Ca^{99m}SnO_3$ . Изомерные сдвиги приводятся относительно поглотителя  $^{99}SnO_2$ .

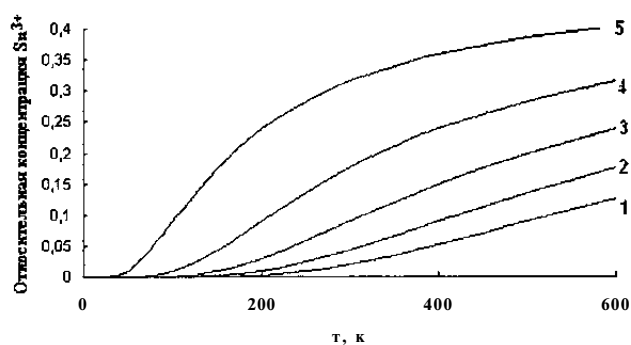


Рис. 1. Температурные зависимости максимальной относительной концентрации  $Sn^{3+}$  в твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xA>S$  для значений корреляционной энергии:  
1 —  $U = -0,10$ , 2 —  $-0,08$ , 3 —  $-0,06$ , 4 —  $-0,04$  и 5 —  $0,02$  эВ

На рис. 2 приведены мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  твердых растворов  $Pb_{0.98}Sn_{0.01}Na_{0.01}S$  при температурах 80, 295 и 405 К. Видно, что спектры, измеренные при 80 и 295 К, представляют собой наложение трех линий, две из которых отвечают нейтральному состоянию донорного центра олова  $Sn^{2+}$  (линия 1) [изомерный сдвиг  $\delta = (3,70 \pm 0,02)$  мм/с при 80 К и  $\delta = (3,61 \pm 0,02)$  мм/с при 295 К] и двукратно ионизованному состоянию донорного центра олова  $Sn^{4+}$  (линия 2) [ $\delta = (1,25 \pm 0,02)$  мм/с при 80 К и  $\delta = (1,38 \pm 0,02)$  мм/с при 295 К], причем ширины обеих линий одинаковы и практически не зависят от температуры [ $G = (0,82 \pm 0,02)$  мм/с], что свидетельствует о нахождении центров олова в положениях замещения в катионной подрешетке  $PbS$ . Сближение линий, отвечающих центрам  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$ , при повышении температуры свидетельствует о протекании медленного электронного обмена между двумя состояниями олова. С ростом температуры уменьшается относительная интенсивность спектра, отвечающего центрам  $Sn^{2+}$  [отношение площадей под спектрами  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$ , при 80 К  $P = (0,95 \pm 0,02)$  и при 295 К  $P = (0,80 \pm 0,02)$ ], и это объясняется более резкой температурной зависимостью коэффициента Мессбауэра для состояний двухвалентного олова по сравнению с состояниями четырехвалентного олова.

Третья линия отвечает присутствию окисленного состояния олова типа  $Sn^{2+}$  (линия 3) [ $\delta = (0,02 \pm 0,02)$  мм/с,  $G = (1,22 \pm 0,02)$  мм/с].

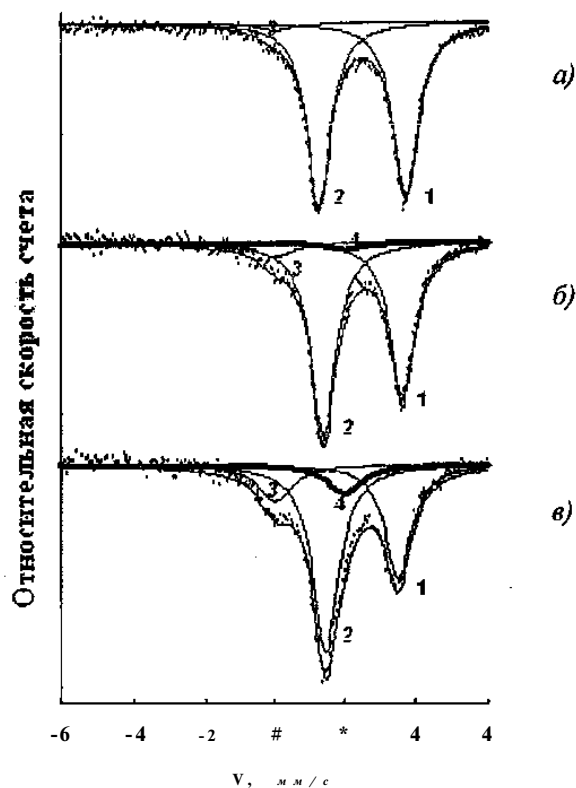


Рис. 2. Мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  твердого раствора  $Pb_{0.9}Ga_{0.1}Sn_{0.9}O_{3.1}$  при температурах: а — 80 К, б — 295 К и в — 405 К.

Линии 1, 2, 3 и 4 относятся к состояниям  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{3+}$ , соответственно

Для спектра, измеренного при 405 К, продолжается сближение линий, отвечающих  $Sn^{2+}$  [ $\delta = (3,50 \pm 0,03)$  мм/с,  $G = (0,88 \pm 0,03)$  мм/с] и  $Sn^{4+}$  [ $\delta = (1,45 \pm 0,03)$  мм/с,  $G = (0,90 \pm 0,03)$  мм/с], заметно уменьшается интенсивность спектра  $Sn^{2+}$  по сравнению с интенсивностью спектра  $Sn^{4+}$  [ $P = (0,60 \pm 0,05)$ ], однако в спектре отчетливо проявляется еще одна линия, изомерный сдвиг которой отвечает однократно ионизованному состоянию донорного центра олова  $Sn^{3+}$  (линия 4) [ $\delta = (2,0 \pm 0,1)$  мм/с]. Обращает на себя внимание значительное уширение этой линии [ $G = (1,20 \pm 0,02)$  мм/с], что может быть следствием либо смещения центров  $Sn^{3+}$  из катионных узлов в междоузлия, либо проявлением «нецентральности» центров  $Sn^{3+}$ . Линия, отвечающая центрам  $Sn^{3+}$ , показана и на экспериментальном спектре, измеренном при 295 К, однако, как видно из рис. 2, б, интенсивность этой линии не превышает статистической ошибки и она не может приниматься во внимание при обработке спектра.

Энергетические параметры двухэлектронных центров олова  
с отрицательной корреляционной энергией в PbS

Плотность положительного заряда на центрах олова (в единицах заряда электрона):

$$\mathfrak{R} = 2N_{Sn^{4+}} + N_{Sn^{3+}} = N_{Sn} \frac{2 + \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}} \exp\left[\frac{F-E_2}{kT}\right]}{1 + \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}} \exp\left[\frac{F-E_2}{kT}\right] + \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}} \exp\left[\frac{2F-E_1-E_2}{kT}\right]}, \quad (7)$$

и, таким образом, для случая  $U < 0$  заряд на центрах  $Sn^{3+}$  необходимо учитывать только при выполнении условия  $F \geq E_2$ , причем, если  $F = E_2$ , то

$$R = N_{Sn} \frac{4}{3 + \exp\left[\frac{U}{kT}\right]}, \text{ и, если } F = \frac{E_1 + E_2}{2}, \text{ то } R = N_{Sn}.$$

Уравнение электронейтральности для твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn^xAs_yS$  в общем случае можно записать в виде

$$2N^+ + N^+ + p = N^A, \quad (8)$$

где  $p$  — концентрация дырок.

Для области примесной проводимости  $p = N_{Sn}, N^A$ , и уравнение электронейтральности в развернутом виде может быть записано как

$$N_{Sn} \frac{2 + \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}} \exp\left[\frac{F-E_2}{kT}\right]}{1 + \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}} \exp\left[\frac{F-E_2}{kT}\right] + \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}} \exp\left[\frac{2F-E_1-E_2}{kT}\right]} = N^A. \quad (9)$$

Если ввести обозначения

$$x = \frac{E_1 + E_2}{2F - E_2} \text{ и } z = \exp\left[\frac{2F - E_1 - E_2}{kT}\right] = \exp\left[\frac{2x}{kT}\right], \text{ то уравнение (9) сводится к уравнению}$$

$$\frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}} z^2 + \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{4+}}} \exp\left[\frac{-E_2}{AT}\right] \left(1 - \frac{N_{Sn}}{N^A}\right) z + \left(1 - \frac{2N_{Sn}}{N^A}\right) = 0, \quad (10)$$

откуда можно определить температурную зависимость химического потенциала  $F$ . Для случая  $U < 0$  существуют две области на зависимости  $F(T)$ :

область I.  $N_{Sn} \gg \frac{1}{4} N^A$  и область II.  $N_{Sn} < \frac{1}{4} N^A$ .

Область I реализуется при  $F - E_2 \gg kT$  (то есть  $\exp\left[\frac{F - E_2}{kT}\right] \gg 1$ ), когда имеет место малая степень компенсации олова акцептором (то есть  $N_{Sn} \gg N_A$ ), так что тем более выполняется условие  $F - \frac{E_1 + E_2}{2} \gg kT$  (то есть  $\exp\left[\frac{2F - E_1 - E_2}{kT}\right] \gg \exp\left[\frac{F - E_2}{kT}\right] \gg 1$ ).

Тогда уравнение (10) сводится к уравнению

$$z = \frac{N_{Sn}}{N_A} \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{2+}}} \exp\left[\frac{U}{kT}\right] \quad (\Pi)$$

и температурная зависимость химического потенциала имеет вид

$$F = E_2 + kT \ln \left[ \frac{N_{Sn}}{N_A} \frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{2+}}} \right]. \quad (12)$$

При  $R \sim N_{Sn}$  и  $F > \frac{E_1 + E_2}{2}$  имеем  $\left[\frac{dF}{dT}\right]_{R=\text{const}} > 0$ . Таким образом, если  $F > E_2$ , то химический потенциал поднимается с ростом температуры при  $R = \text{const}$ .

При выполнении условия (12) температурная зависимость концентрации дырок имеет вид

$$p = N_v \exp\left[\frac{E_v - F}{kT}\right] = N_v \frac{N_A}{N_{Sn}} \frac{g_{Sn^{2+}}}{g_{Sn^{3+}}} \cdot \exp\left[\frac{E_v - E_1}{kT}\right], \quad (13)$$

где  $N_v$  — эффективная плотность состояний вблизи вершины валентной зоны, при вычислении которой следует учитывать поправку Кейна на непараболичность валентной зоны  $PbS$ .  $E_v$  — энергия вершины валентной зоны.

Область II реализуется при  $F < E_2$ , когда имеет место большая степень компенсации олова акцептором, причем, выполняется либо условие

$2N_{Sn} - N_A \gg N_A$ , но при этом  $2N_{Sn} - N_A > 0$  (т. е.  $0 < 2N_{Sn} - N_A = N_A$ ), либо условие  $\exp\left[\frac{U}{kT}\right] < 1$  (т. е.  $|U| > kT$ ), — иными словами, имеет место область низких температур.

Тогда уравнение (10) сводится к уравнению

$$N_{Sn} \frac{2}{\frac{g_{Sn^{3+}}}{g_{Sn^{2+}}} \exp\left[\frac{2F - E_1 - E_2}{kT}\right] + 1} = N_A, \quad (14)$$

так что температурная зависимость химического потенциала имеет вид

$$F = \frac{E_1 + E_2}{2} + kT \ln \left[ \frac{g_{Sn^{2+}}}{g_{Sn^{4+}}} \frac{2N_{Sn} - N_A}{N_A} \right] \quad (15)$$

и поскольку  $2N_{Sn} - N_A < N_A$ , то  $\ln \left[ \frac{g_{Sn^{2+}}}{g_{Sn^{4+}}} \frac{2N_{Sn} - N_A}{N_A} \right] < 0$ , что соответствует  $\left[ \frac{dF}{dT} \right]_{p=const} < 0$ , когда  $F < \frac{E_1 + E_2}{2}$ .

При выполнении условия (15) температурная зависимость концентрации дырок имеет вид

$$p = N_V \exp \left[ \frac{E_V - F}{kT} \right] = N_V \sqrt{\frac{g_{Sn^{2+}}}{g_{Sn^{4+}}} \frac{2N_{Sn} - N_A}{N_A}} \exp \left[ \frac{K - \frac{E_1 + E_2}{2}}{AT} \right]. \quad (16)$$

Из уравнений (13) и (16) следует вывод, что энергия активации для температурной зависимости концентрации дырок в образцах  $Pb_{1-x}Sn_xAuS$  должна зависеть от соотношения концентраций олова и акцептора. Были синтезированы твердые растворы [Pho.94Sno.05Nao.01S](#) [как видно из рис. 3, а, б, мессбауэровские спектры  $^{99}Sn$  для этого состава отвечают присутствию центров  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$  (а также примесной фазы  $SnOj$ ), при 405 К не обнаружено присутствие центров  $Sn^{3+}$ ] и [Pho.985Sno.005Nao.01S](#) [как видно из рис. 3, в, г, мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  для этого состава отвечают присутствию только  $Sn^{4+}$  (а также примесной фазы  $SnOj$ )], и на рис. 4 приведены температурные зависимости концентрации дырок для них. Для твердых растворов [Pho.94Sno.05Nao.01S](#) энергия активации для примесной проводимости ( $T < 450$  К)  $E_{01} = (0,078 \pm 0,002)$  эВ и энергия активации для собственной проводимости ( $T > 450$  К)  $E_{02} = (0,210 \pm 0,002)$  эВ, а для твердых растворов [Pho.985Sno.005Nao.01S](#) энергия активации для примесной проводимости ( $T < 500$  К)  $E_{01} = (0,105 \pm 0,002)$  эВ и энергия активации для собственной проводимости ( $T > 500$  К)  $E_{02} = (0,204 \pm 0,002)$  эВ. Таким образом, для образцов [Pho.94Sno.05Nao.01S](#) и [Pho.985Sno.005Nao.01S](#) энергии активации в области примесной проводимости различаются на величину  $\sim 0,027$  эВ, что соответствует  $U = -0,054$  эВ и согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии [1].

#### Примесные центры олова в антиструктурных позициях PbS

Мы попытались обнаружить примесные центры олова в антиструктурных позициях решетки PbS и определить природу их электрической активности. Для этих целей использовалась эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе  $^{99m}Sn$  с материнскими атомами  $^{119m}Te$ . Из схемы распада материнских атомов  $^{99m}Te$  следует, что образованию мессбауэровского уровня  $^{99m}Sn$  предшествует двойной электронный захват в материнских ядрах  $^{99}Sb$  и  $^{119m}Te$ . Мак-



симальная энергия отдачи при распаде  $^{9m}\text{Te} \rightarrow ^9\text{Sb}$  составляет - 24 эВ, а при распаде  $^{9m}\text{Sb} \rightarrow ^9\text{Sn} \sim 1,4$  эВ. Значительная величина первой из них позволяет ожидать в эмиссионных мессбауэровских спектрах  $^{9m}\text{Te}$  появления как линий, отвечающих атомам  $^{9m}\text{Sn}$ , находящимся в положении материнских атомов  $^{9m}\text{Te}$ , так и линий, отвечающих атомам  $^{9m}\text{Sn}$ , смещенным из этих положений.

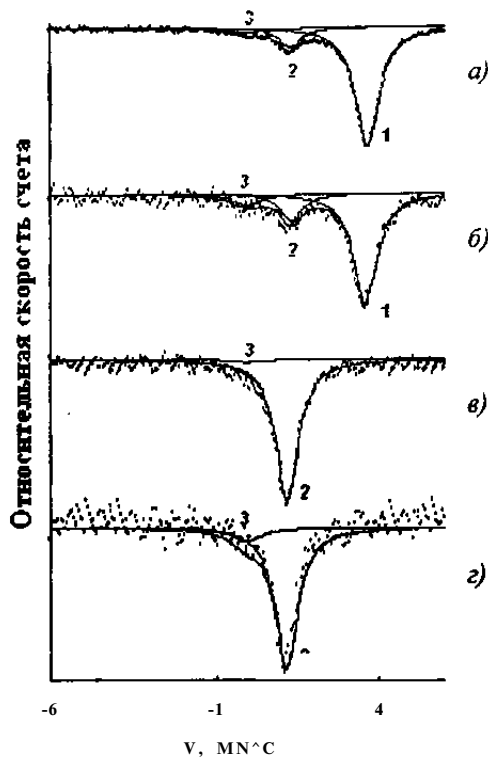


Рис. 3. Мессбауэровские спектры  $^{115}\text{Sn}$  твердых растворов  $\text{Pb}_{0.04}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.01}\text{S}$  при температурах: а — 295 К и б — 405 К и твердых растворов  $\text{Pb}_{0.04}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.01}\text{S}$  при температурах: в — 80 К и г — 295 К. Линии 1, 2 и 3 относятся к состояниям  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{SnO}_2$  соответственно

Мессбауэровские источники  $\text{PbS} \cdot x^{115m}\text{Te}$  готовили путем сплавления образцов  $\text{PbS}$  с безносительным препаратом  $^{9m}\text{Te}$ , причем концентрация атомов теллура не превышала  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Исходные образцы  $\text{PbS}$  были электронного (с избытком свинца,  $n \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-5}$ ) и дырочного (с избытком серы,  $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-5}$ ) типа. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{9m}\text{Sn}$  снимались в интервале температур 80-405 К с поглотителем  $\text{Ca}^{99}\text{SnO}_3$ . Исследуемые образцы  $\text{PbS}$ , легированные материнскими атомами  $^{9m}\text{Te}$ , служили источниками. Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров  $^{9m}\text{Sn}$  приводятся относительно источника  $^{119m}\text{SnO}_2$ .

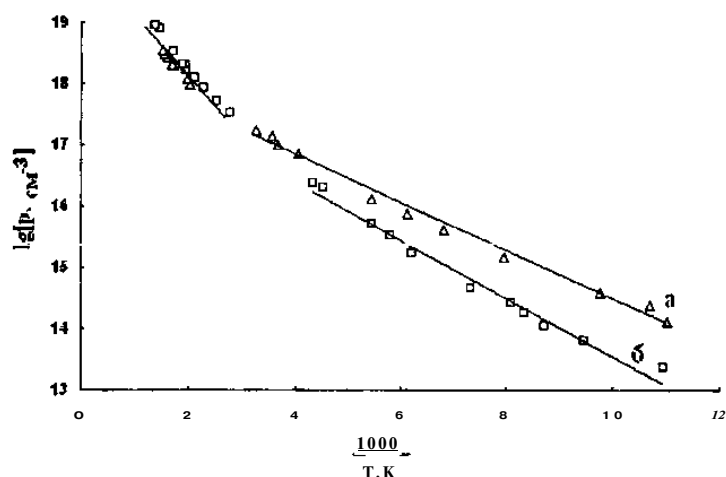


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации дырок для образца:

а — [Pb<sub>0.94</sub>Sn<sub>0.01</sub>Na<sub>0.01</sub>S](#) и б — [Pb<sub>0.995</sub>Sn<sub>0.005</sub>Na<sub>0.01</sub>S](#)

Типичные спектры образцов  $PbS/x^{119}SnTe^x$  при 295 К приведены на рис. 5. Видно, что экспериментальный спектр электронного образца (рис. 5, а) представляет собой наложение двух уширенных линий. Интенсивная линия [площадь под ней составляет ~ 85 % от площади всего спектра, и для нее  $G = (1,34 \pm \pm 0,02 \text{ мм/с})$  имеет изомерный сдвиг  $\delta = 2,34 (2) \text{ мм'с}$ , который отвечает атомам  $^{9m}Sn^0$ , имеющим в своем окружении атомы свинца. Этот спектр следует приписать центрам олова, образовавшимся после распада материнских атомов  $^{119m}Te$ , находящихся в анионной подрешетке. Менее интенсивная линия [для нее  $G = (1,45 \pm 0,02) \text{ мм/с}$  и  $\delta = (3,73 \pm 0,01) \text{ мм/с}$ ] отвечает центрам олова  $^{9m}Sn^{2+}$  в катионной подрешетке халькогенидах свинца, т. е. дочерним атомам  $^{9m}Sn^{2+}$ , возникшим после распада материнских атомов  $^{119m}Te$  и сместившимся за счет энергии отдачи из анионных в катионные узлы решетки.

Эмиссионные спектры дырочных образцов (рис. 5, б) также представляют собой наложение двух линий: наряду с интенсивной линией  $^{9m}Sn^0$ , отвечающей атомам олова в анионной подрешетке (площадь под ней составляет ~ 88 % от площади всего спектра), спектр содержит и менее интенсивную линию, изомерный сдвиг которой [ $\delta = (1,36 \pm 0,01) \text{ мм/с}$ ] отвечает центрам  $^{9m}Sn^{4+}$  в катионной подрешетке халькогенидов свинца.

Существенно, что изомерный сдвиг спектральной линии, отвечающей атомам олова в анионной подрешетке, не зависит от типа проводимости образца, и следует сделать вывод об электрической неактивности антиструктурных дефектов олова в решетке  $PbS$ . Как и ожидалось, значительная величина энергии отдачи атомов  $^{119}Sb$  после радиоактивного распада материнских атомов  $^{9m}Te$  приводит к появлению заметной доли смещенных атомов  $^{9m}Sn$ , однако большая часть атомов  $^{9m}Sn$  остается в анионной подрешетке, играя роль антиструктурных дефектов.

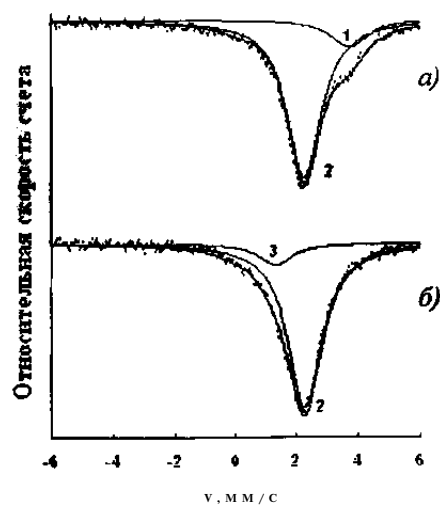


Рис. 5. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ :  
 а — электронного и б — дырочного  $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$  при 80 К.  
 Линии 1, 2 и 3 относятся к состояниям  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  соответственно

\* \* \*

Получена зависимость концентрации промежуточного зарядового состояния  $\text{Sn}^{3+}$  двухэлектронных центров олова в  $\text{PbS}$  от корреляционной энергии и показано, что это состояние олова может быть обнаружено с помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  только при  $T > 400$  К. По температурной зависимости концентрации дырок в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{NayS}$  определена корреляционная энергия для центров олова. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$  идентифицированы центры олова в антиструктурных позициях решетки  $\text{PbS}$  и продемонстрирована их электрическая неактивность.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Немое С. А., Серегин П. П., Кожанова Ю. В., Серегин Н. П. Двухэлектронные центры олова, образующиеся в халькогенидах свинца в результате ядерных превращений // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 12. С. 1414-1419.

R. Castro, S. Nemov, P. Seregin, A. Dobrodub

#### TWO-ELECTRON CENTERS WITH NEGATIVE CORRELATION ENERGY IN $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ SOLID SOLUTIONS

The dependence of the concentration of intermediate charge state of the  $\text{Sn}^{3+}$  tin two-electron centers with negative correlation energy in  $\text{PbS}$  on the value of correlation energy was obtained according to the Gibbs distribution. It was shown that the state of tin mentioned above can be detected using the Mossbauer spectroscopy with the  $^{119}\text{Sn}$  isotope

*at high temperatures. The correlation energy of tin two-electron centers equal to  $(0,054 \pm 0,002)$  eV was determined using the temperature dependence of current carrier concentration for the  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$  solid solutions that differ by the degree of compensation of the tin donor impurity by the acceptor. The tin centers charge state in the PbS anion sublattice does not depend on the position of the Fermi level and consequently the antistructural defects of tin in the PbS lattice are electrically inactive.*