

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ЦЕНТРОВ Zn В ХАЛЬКОГЕНИДАХ СВИНЦА

Положение примесных атомов цинка, образующихся в решетках халькогенидов свинца (PbS , $PbSe$, $PbTe$) после радиоактивного распада изотопов ^{67}Cu и ^{67}Ga , определяется положением материнских атомов, и возможна стабилизация центров цинка как в катионных узлах, так и в междоузлиях. В обеих позициях либо центры цинка электрически неактивны, либо энергетический уровень примеси оказывается столь мелким, что его перезарядка не влияет на изомерный сдвиг мессбауэровского спектра.

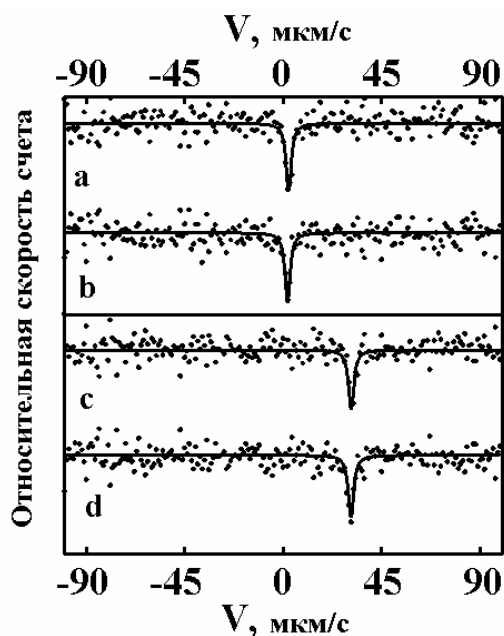
Настоящая работа посвящена определению положения примесных атомов цинка в решетках халькогенидов свинца (PbS , $PbSe$, $PbTe$) методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{67}Cu(^{67}Zn)$ и $^{67}Ga(^{67}Zn)$.

Исходные образцы PbS , $PbSe$, $PbTe$ синтезировали методом сплавления исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем — спрессованных порошков при 650 °С в течение 120 часов [1]. Рентгенофазовый анализ показал однофазность всех исследованных образцов (они имели структуру типа $NaCl$). Образцы PbS , $PbSe$ и $PbTe$ были либо электронные (с избытком свинца, $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), либо дырочные (с избытком халькогена, $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Мессбауэровские источники готовили путем диффузионного легирования образцов радиоактивными изотопами ^{67}Ga и ^{67}Cu в вакуумированных кварце-

вых ампулах при 650 °С в течение двух часов, причем концентрация материнского изотопа не превышала $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Измерение мессбауэровских спектров ^{67}Zn проводилось на промышленном спектрометре МС-2201 с модернизированной системой движения. В качестве модулятора был выбран пьезоэлектрический преобразователь на основе РЗТ-керамики. Максимальная развертка по скорости составляла ± 150 мкм/с. Калибровка спектрометра осуществлялась по спектру металлического ^{67}Zn с источником ^{67}Cu . Регистрация гамма-квантов осуществлялась полупроводниковым детектором $\text{Ge}(\text{Li})$, сенсibilизированным в области 100 кэВ. Мессбауэровские спектры снимались с поглотителем ^{67}ZnS (его температура была 4,2 К), относительно которого приводятся центры тяжести экспериментальных спектров. Типичные мессбауэровские спектры $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ для PbS приведены на рисунке.



Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ (a, b) и $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ (c, d) в $n\text{-PbS}$ (a, c) и $p\text{-PbS}$ (b, d) при 4,2 К

При использовании эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ возможно введение материнских изотопов как в катионные узлы (^{67}Ga), так и в междоузлия (^{67}Cu) решеток халькогенидов свинца, так что дочерний изотоп ^{67}Zn также окажется либо в узлах свинца, либо в междоузлиях (известно, что галлий в халькогенидах свинца замещает свинец и выступает в качестве мелкого акцептора, тогда как медь, стабилизируясь в междоузлиях, образует мелкие донорные уровни [1]).

Спектры $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ для халькогенидов свинца представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте, близкой к аппаратурной [$2,6 \pm 0,3$ мкм/с], изомерный сдвиг которых возрастает по ряду PbS ($S = 2,2 \pm 0,4$ мкм/с) — PbSe

($S = 10,3 \pm 0,4$ мкм/с) — $PbTe$ ($S = 33,7 \pm 0,3$ мкм/с). Спектры следует отнести к изолированным примесным центрам цинка в узлах свинца, а возрастание изомерного сдвига по указанному ряду отражает изменение степени ионности химической связи атомов цинка с атомами в его первой координационной сфере. Изомерный сдвиг спектров практически не зависит от типа проводимости образца и, следовательно, либо центр цинка является электрически неактивным, либо перезарядка мелкого центра не сказывается на изомерном сдвиге.

Спектры $^{67}Cu(^{67}Zn)$ для халькогенидов свинца также представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте, близкой к аппаратурной, изомерный сдвиг которых заметно смещен к спектрам интерметаллических соединений цинка (для PbS $S = 31,1 \pm 0,4$ мкм/с, для $PbSe$ $S = 32,5 \pm 0,4$ мкм/с и для $PbTe$ $S = 41,2 \pm 0,4$ мкм/с). Спектры следует отнести к изолированным примесным центрам цинка, образовавшимся после радиоактивного распада междоузельных материнских атомов меди в решетках халькогенидов свинца, причем в ближайшем окружении от междоузельных примесных атомов цинка оказываются как атомы свинца, так и атомы халькогена. Изомерный сдвиг спектров практически не зависит от типа проводимости образца и, следовательно, либо центр цинка является электрически неактивным, либо перезарядка мелкого центра не сказывается на изомерном сдвиге.

Таким образом, показано, что местоположение примесных атомов цинка, образующихся в решетках халькогенидов свинца после радиоактивного распада изотопов ^{67}Cu и ^{67}Ga , определяется местоположением материнских атомов и возможна стабилизация центров цинка как в катионных узлах, так и в междоузлиях. В обеих позициях либо центры цинка электрически неактивны, либо энергетический уровень примеси оказывается столь мелким, что перезарядка примесного атома не влияет на изомерный сдвиг мессбауэровского спектра.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М., 1975.

E. Khuzhakulov

LOCAL STRUCTURE OF Zn CENTERS IN LEAD CHALCOGENIDES

The positions of zinc impurity atoms formed in lead chalcogenide lattices (PbS , $PbSe$, and $PbTe$) after the radioactive decay of ^{67}Cu and ^{67}Ga isotopes are defined by the positions of parent atoms. Therefore, stabilization of the zinc centers is possible both at the cation and interstitial sites. In both positions, either the zinc centers are electrically inactive or the impurity energy level has a low ionization energy and recharging of the impurity does not affect the isomeric shift of the Mössbauer spectrum.