

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

На основе экспериментальной температурной зависимости концентрации носителей тока определена корреляционная энергия U и температурная зависимость химического потенциала F для двухэлектронных примесных центров олова в $PbSe$. Для твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$ химический потенциал F в области температур 100–600 К находится ниже вершины валентной зоны E_V , зависимости $F(T)$ носят линейный характер, причем экстраполяция к $T = 0$ К дает значение $E_V - F_0 = 210 \pm 10$ мэВ для твердых рас-

творов, содержащих 0,3 ат% натрия и (250 ± 10) мэВ для твердых растворов, содержащих 0,5 ат% натрия (здесь F_0 — положение химического потенциала при $T = 0$ К). Зависимость F_0 от концентрации натрия также носит линейный характер, причем экстраполяция на нулевую концентрацию натрия дает значение $F_0 = 162 \pm 10$ мэВ (для твердых растворов, содержащих 2 ат% олова). Величина корреляционной энергии U двухэлектронных центров олова в $PbSe$ не зависит от концентрации олова и натрия и $U = -65 \pm 10$ мэВ.

Примесь олова в селениде свинца $PbSe$ согласно данным мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn является донором: для вырожденных электронных образцов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, содержащих сверхстехиометрический свинец, мессбауэровские спектры отвечают двухвалентному олову Sn^{2+} , для перекомпенсированных вырожденных дырочных образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$ ($y \gg 2x$) — четырехвалентному олову Sn^{4+} , а для частично компенсированных вырожденных дырочных образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$ ($y \leq 2x$) — суперпозиции двухвалентного и четырехвалентного олова [1]. Предполагается, что атомы олова замещают двухвалентный свинец в кубической решетке $PbSe$ и образуют донорные состояния: линия Sn^{2+} в мессбауэровских спектрах отвечает нейтральным, а линия Sn^{4+} — двукратно ионизованным состояниям донорного центра олова. Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов линии Sn^{3+} (однократно ионизованного донорного центра олова) свидетельствует о том, что олово образует в $PbSe$ двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией.

Целью настоящей работы являлось определение температурных зависимостей химического потенциала и оценка корреляционной энергии для двухэлектронных центров олова в твердых растворах $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$.

Температурные зависимости химического потенциала и концентрации носителей тока

Предполагается, что в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ на фоне валентной зоны образуются две полосы локализованных состояний олова, разделенных на величину корреляционной энергии:

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

где E_1 — энергия уровня, на который садится электрон, превращая центр Sn^{3+} в центр Sn^{2+} , E_2 — энергия уровня, на который садится электрон, превращая центр Sn^{4+} в центр Sn^{3+} .

Уравнение электронейтральности для твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$ имеет вид

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

где $N_{Sn^{3+}}$ и $N_{Sn^{4+}}$ — концентрации центров Sn^{3+} и Sn^{4+} соответственно; p — концентрация дырок в валентной зоне; N_{Na} — концентрация ионизованных одноэлектронных акцепторов (натрия).

Для концентрации дырок в валентной зоне справедливо соотношение

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} g(E)[1 - f(E)]dE, \quad (3)$$

где $g(E)$ — плотность состояний валентной зоны; $f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - F}{kT}\right] + 1}$ —

функция Ферми; E_V — энергия вершины валентной зоны.

Если $E = E_V - kT\varepsilon$ и $F = E_V - kT\mu$, то

$$1 - f(E) = \frac{1}{\exp(\varepsilon - \mu) + 1}$$

и для модели Кейна, которая учитывает взаимодействие электронов валентной зоны и зоны проводимости, имеем

$$\begin{aligned} g(E) &= \frac{4\pi}{h^3} (2m_d)^{3/2} (E_V - E)^{1/2} \left(1 + 2\frac{E_V - E}{E_g}\right) \left(1 + \frac{E_V - E}{E_g}\right)^{1/2} = \\ &= \frac{4\pi}{h^3} (2m_d)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \left(1 + 2\varepsilon\frac{kT}{E_g}\right) \left(1 + \varepsilon\frac{kT}{E_g}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, $m_d = (4)^{2/3} \sqrt[3]{m_{\perp}^2 m_{\parallel}}$ — значение эффективной массы плотности состояний у вершины валентной зоны; m_{\perp}, m_{\parallel} — поперечная и продольная эффективные массы соответственно.

Температурная зависимость эффективной массы для *PbSe* описывается соотношением [2]

$$m_d(T) = \frac{m_d(0)}{E_g(0)} E_g(T), \quad (5)$$

где $m_d = 0,11m_e$ и $E_g = 0,165 \text{ meV}$ — значения эффективной массы и ширины запрещенной зоны при $T = 0 \text{ K}$, а температурная зависимость E_g задается формулой [2]

$$E_g(T) = E_g(0)(1 + 4,10^{-4} T). \quad (6)$$

Таким образом, для концентрации дырок в валентной зоне получаем

$$p = \frac{4\pi}{h^3} (2m_{do}kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \left(1 + 2\varepsilon\frac{kT}{E_g}\right) \left(1 + \varepsilon\frac{kT}{E_g}\right)^{1/2} \frac{1}{\exp(\varepsilon - \mu) + 1} d\varepsilon. \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет определить температурную зависимость $F(T)$ путем сравнения экспериментально измеренной зависимости $p(T)$ с табулированными значениями интеграла в правой части этого уравнения.

Уравнение электронейтральности (2) для дальнейших действий удобно представить в виде

$$N_{Na} - \rho = p, \quad (8)$$

где ρ — плотность положительного заряда на центрах олова (в единицах заряда электрона) или, учитывая распределение Гиббса, имеем

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

$$= \frac{4\pi}{h^3} (2m_d kT)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \left(1 + 2\varepsilon \frac{kT}{E_g}\right) \left(1 + \varepsilon \frac{kT}{E_g}\right)^{1/2} \frac{1}{\exp(\varepsilon - \mu) + 1} d\varepsilon$$

(здесь N_{Sn} — общая концентрация олова; $g_{Sn^{2+}}$, $g_{Sn^{3+}}$ и $g_{Sn^{4+}}$ — факторы вырождения для центров Sn^{2+} , Sn^{3+} и Sn^{4+} соответственно (если за донорные свойства олова ответственны 5s-электроны, то $g_{Sn^{2+}} = 1$, $g_{Sn^{3+}} = 2$ и $g_{Sn^{4+}} = 1$), причем в левой части приведен заряд на локализованных центрах, а в правой части — заряд свободных дырок в валентной зоне.

Для определения среднего значения энергии $E_o = \frac{E_1 + E_2}{2}$ и корреляционной энергии U следует вычислить степень заполнения примесных центров олова электронами

$$\xi = \frac{\rho}{eN_{Sn}} = \frac{N_{Na} - p}{N_{Sn}}, \quad (10)$$

которая может быть записана в виде

$$\xi = 2 \frac{1 + \exp\left(\frac{F - E_2}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{F - E_2}{kT}\right) + \exp\left(2 \frac{F - E_o}{kT}\right)} = \quad (11)$$

$$= 2 \frac{1 + \exp\left(\frac{U}{2kT}\right) \exp\left(\frac{F - E_o}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{U}{2kT}\right) \exp\left(\frac{F - E_o}{kT}\right) + \exp\left(2 \frac{F - E_o}{kT}\right)}$$

или в обозначениях $y = \exp\left(\frac{U}{2kT}\right)$ и $z = \exp\left(\frac{F - E_o}{kT}\right)$ имеем

$$\xi = 2 \frac{1 + yz}{1 + 2yz + z^2}, \quad (12)$$

причем для вырожденного полупроводника $y \ll 1$.

Экспериментальные результаты

Для определения температурной зависимости химического потенциала и корреляционной энергии центров олова были синтезированы твердые растворы $Pb_{0.995-y}Sn_{0.005}Na_ySe$ ($y = 0,003$ и $0,005$), $Pb_{0.9925-y}Sn_{0.0075}Na_ySe$ ($y = 0,003$ и $0,005$), $Pb_{0.99-y}Sn_{0.01}Na_ySe$ ($y = 0,0025$ и $0,003$) и $Pb_{0.98-y}Sn_{0.02}Na_ySe$ ($y = 0,002$, $0,0025$, $0,005$ и $0,01$). Образцы получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом сначала 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 акцепторной примеси использовался натрий. Исходная шихта составлялась в предположении, что примесные атомы олова и натрия замещают атомы свинца. Мессбауэровские спектры снимались при 80 К источником $Ca^{119m}SnO_3$. Типичные спектры приведены на рис. 1 — они представляют собой наложение двух одиночных линий, отвечающих центрам Sn^{2+} (линия 1, изомерный сдвиг 3,62 мм/с относительно спектра SnO_2) и Sn^{4+} (линия 2, изомерный сдвиг 1,60 мм/с), причем относительная интенсивность линии Sn^{4+} возрастает с ростом концентрации натрия (при фиксированном содержании олова). Именно такая картина должна наблюдаться для случая двухэлектронной примеси олова с отрицательной корреляционной энергией. Тот факт, что концентрация центров Sn^{4+} существенно меньше удвоенной концентрации натрия, свидетельствует о том, что энергетические уровни олова находятся на фоне валентной зоны и при расчете концентраций центров Sn^{2+} и Sn^{4+} необходимо учитывать концентрацию дырок.

На рис. 2 приведены экспериментальные температурные зависимости концентрации дырок для синтезированных образцов $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$, различающихся степенью компенсации двухэлектронной донорной примеси олова одноэлектронным акцептором. По табулированным значениям интеграла в правой части уравнения (7) для температур 100, 200, 300, 400, 500 и 600 К определялись зависимости $F(T)$. На рис. 3 приведены результаты расчета и видно, что для всех исследованных образцов химический потенциал в области температур 100–600 К находится в валентной зоне, зависимости $F(T)$ носят линейный характер

$$F = F_0 + \alpha kT, \quad (13)$$

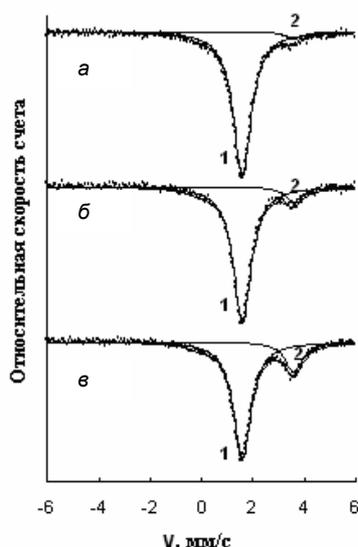


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn твердых растворов $Pb_{0.98-y}Sn_{0.02}Na_ySe$ при 80 К: а — $y = 0,003$, б — $y = 0,005$, в — $y = 0,01$.

Линия 1 относится к центрам Sn^{2+} , а линия 2 — к центрам Sn^{4+} .

где $\alpha = \frac{1}{k} \frac{dF}{dT}$, причем для образцов $Pb_{1-x}Sn_xNa_{0,003}Se$ экстраполяция к $T = 0$ К дает значение $E_V - F_0 = (210 \pm 10)$ мэВ, а для образцов $Pb_{1-x}Sn_xNa_{0,005}Se$ — значение $E_V - F_0 = (250 \pm 10)$ мэВ.

Существенно, что для фиксированной концентрации олова (2 ат%) величина F_0 линейно зависит от концентрации натрия (рис. 4), причем экстраполяция на нулевую концентрацию натрия дает значение $E_V - F_0 = 162 \pm 10$ мэВ. Отметим, что для фиксированной концентрации натрия величина F_0 слабо зависит от концентрации олова (рис. 4), а экстраполяция на нулевую концентрацию олова дает значения $E_V - F_0 = 249 \pm 10$ мэВ (для концентрации натрия 0,5 ат%) и $E_V - F_0 = 208 \pm 10$ мэВ (для концентрации натрия 0,3 ат%).

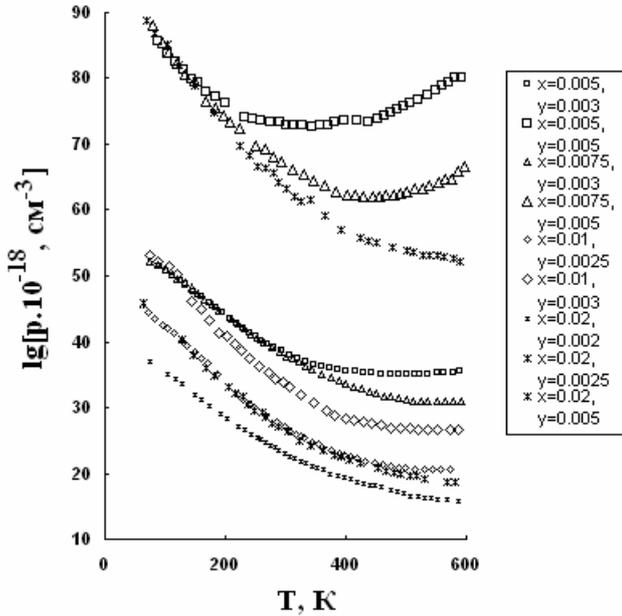


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации дырок для твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$

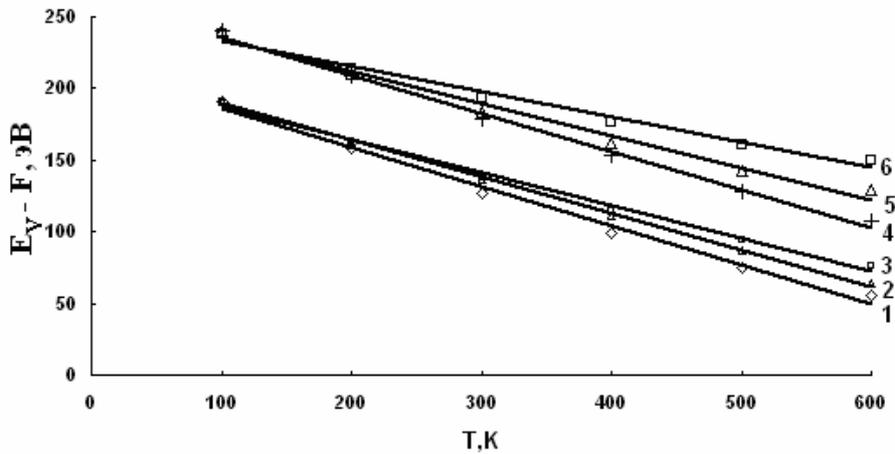


Рис. 3. Температурные зависимости химического потенциала для твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$: 1 — $x = 0,01, y = 0,003$; 2 — $x = 0,0075, y = 0,003$; 3 — $x = 0,005, y = 0,003$; 4 — $x = 0,02, y = 0,005$; 5 — $x = 0,0075, y = 0,005$; 6 — $x = 0,005, y = 0,005$

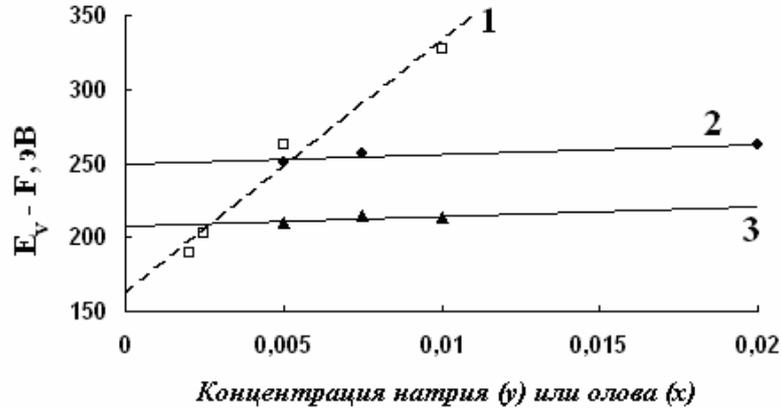


Рис. 4. Зависимости химического потенциала для твердых растворов $Pb_{0,98-y}Sn_{0,02}Na_ySe$ от концентрации натрия y (1) и для твердых растворов $Pb_{0,995-x}Sn_xNa_{0,005}Se$ (2) и $Pb_{0,997-x}Sn_xNa_{0,003}Se$ (3) от концентрации олова x

Для нахождения средней энергии $E_o = \frac{E_1 + E_2}{2}$ нужно выражение (11) записать в виде

$$\xi = 2 \frac{1 + \exp\left(\frac{U}{2kT}\right) \exp\left(\frac{F_o - E_o}{kT}\right) \exp(\alpha)}{1 + 2 \exp\left(\frac{U}{2kT}\right) \exp\left(\frac{F_o - E_o}{kT}\right) \exp(\alpha) + \exp\left(2 \frac{F_o - E_o}{kT}\right) \exp(2\alpha)}, \quad (14)$$

откуда следует, что при $T \rightarrow 0$ К:

$F_o - E_o > 0$ (химический потенциал контролируется дырками валентной зоны), если $p_o = N_{Na}$ (где p_o — концентрация дырок при $T = 0$ К) и для $F_o - E_o > > 130$ мэВ это возможно при $N_{Na} < 3,10^{19} \text{ см}^{-3}$;

$F_o - E_o < 0$ (химический потенциал контролируется заселенностью уровня олова), если $N_{Na} > 2N_{Sn} + 3,10^{19} \text{ см}^{-3}$.

При промежуточных концентрациях натрия $F_o = E_o$.

Исходя из состава исследованных образцов, следует заключить, что во всех случаях справедливо соотношение $F_o = E_o$, причем

$$\xi = 2 \frac{1 + \exp\left(\frac{U}{2kT}\right) \exp(\alpha)}{1 + 2 \exp\left(\frac{U}{2kT}\right) \exp(\alpha) + \exp(2\alpha)}. \quad (15)$$

Корреляционная энергия U может быть определена из последнего выражения

$$U = 2kT \ln \left[\frac{\exp(\alpha)}{2} \frac{\xi}{1-\xi} - \frac{\exp(\alpha)}{2} \left(2 + \frac{\xi}{1-\xi} \right) \right]. \quad (16)$$

с использованием экспериментальных величин α и ξ . Процедура определения U проводилась для температуры 100 К (поскольку при более высоких температурах необходимо учитывать температурную зависимость E_0), и при этом получено $U = -65 \pm 10$ мэВ.

* * *

Итак, показано, что для твердых растворов $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$ химический потенциал в области температур 100–600 К находится ниже вершины валентной зоны E_v . Температурные зависимости $F(T)$ носят линейный характер, а экстраполяция к нулевой температуре дает значение $E_v - F_0 = 210 \pm 10$ мэВ для твердых растворов, содержащих 0,3 ат% натрия, и (250 ± 10) мэВ — для твердых растворов, содержащих 0,5 ат% натрия. Зависимость F_0 от концентрации натрия (при фиксированной концентрации олова) также носят линейный характер, причем экстраполяция на нулевую концентрацию натрия дает значение $F_0 = 145 \pm 10$ мэВ (для твердых растворов, содержащих 2 ат% олова). От концентрации олова (при фиксированной концентрации натрия) величина F_0 практически не зависит. Величина корреляционной энергии U двухэлектронных центров олова в $PbSe$ не зависит от концентрации олова и натрия и $U = -65 \pm 10$ мэВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Seregin N. P., Seregin P. P., Nemov S. A., Yanvareva A. Yu. Antistructural Defects in Lead Chalcogenides // J. Phys.: Condens. Matter 2003. V. 15. P. 7591–7597.
2. Немов С. А., Равич Ю. И. Примесь таллия в халькогенидах свинца: Методы исследования и особенности // УФН. 1998. Т. 168. Вып. 8. С. 817–842.

R. Castro

TWO-ELECTRON CENTERS WITH NEGATIVE CORRELATION ENERGY IN THE $Pb_{1-x}Sn_xSe$ SOLID SOLUTIONS

The correlation energy U and the temperature dependence of the chemical potential F for two-electron impurity tin centers in $PbSe$ was determined studying the temperature dependence of the current carriers concentration. For the $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$ solid solutions the chemical potential F within the 100–600 K temperature range lies below the top of the valence band E_v , the $F(T)$ dependencies are linear, the extrapolation to $T = 0$ leads to a value of $E_v - F_0 = 210 \pm 10$ meV for solid solutions, containing 0,3 at% of sodium and (250 ± 10) meV for solid solutions, containing 0,5 at% of sodium (F_0 is a position of the chemical potential at $T = 0$). The dependencies of F_0 on a sodium concentration are also linear, extrapolation to the zero sodium concentration leads to a value of $F_0 = 162 \pm 10$ meV (for solid solutions, containing 2 at% of tin). The value of the correlation energy U for the two-electron tin centres in $PbSe$ does not depend on tin and sodium concentrations and $U = -65 \pm 10$ meV.