

К вопросу об использовании соединения SnTe в качестве стандарта в мессбауэровской спектроскопии олова-119

© Д. Балтрунас

Институт физики,
2600 Вильнюс, Литва
E-mail: bdalius@ktl.mii.lt

(Поступила в Редакцию 18 мая 1998 г.)

Из экспериментальных данных, полученных при исследовании изменения изомерных сдвигов в области гомогенности теллурида олова, следует, что это соединение не отвечает требованиям, предъявляемым к реперным соединениям.

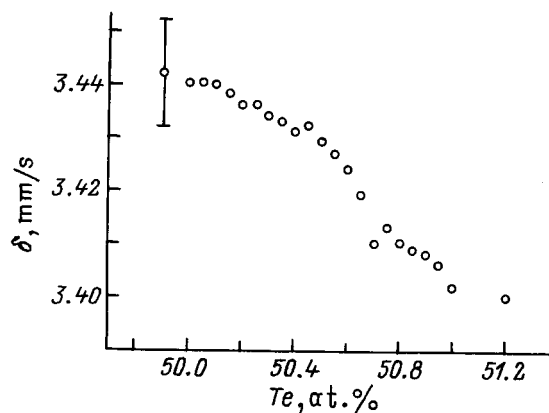
Хорошо известно, что значения мессбауэровского изомерного сдвига обычно приводятся относительно какого-нибудь соединения (например, источника). Для изомерных сдвигов олова такие реперные соединения предложены в работе [1]. В ней перечислены и некоторые требования, предъявляемые к таким соединениям. Одним из наиболее важных является требование, чтобы реперное соединение можно было бы просто изготовить в чистой форме и оно должно существовать в однофазном виде в условиях эксперимента. Кроме того, в нем не должны проявляться неразрешенные сверхтонкие взаимодействия. Среди девяти указанных соединений есть и теллурид олова. Хотя данное соединение является одним из наиболее исследовавшихся с помощью мессбауэровской спектроскопии соединений олова, удивляет большой разброс экспериментальных значений изомерных сдвигов в довольно широком диапазоне значений: от 3.35 [2] до 3.54 mm/s [3], в то время как погрешность $\Delta\delta = \pm 0.03$ mm/s. Причины такого разброса значений δ в литературе не обсуждались.

При исследовании твердых растворов на основе теллурида олова [4] возникло предположение, что значения изомерных сдвигов могут зависеть от стехиометрического состава. Известно, что монотеллурид олова характеризуется значительным отклонением от стехиометрии (максимум на кривых плавкости в системе Sn–Te отвечает 50.4 at% Te) и имеет широкую (50.1–50.8 at% Te при 550°C) одностороннюю область гомогенности [5]. Влияние отклонения от стехиометрии исследовалось в нескольких работах (см., например, [3]), но изменений мессбауэровских спектров обнаружено не было. Одной из причин, по-видимому, можно считать недостаточную точность измерений изомерных сдвигов.

Образцы для исследования были приготовлены прямым сплавлением элементов высокой степени чистоты в вакуированных кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания. После выдержки при 1200 K они закалялись в ледяной воде, потом отжигались при 773 K 300 часов и опять подвергались закалке. Составы исследованных образцов системы Sn–Te отвечали содержанию теллура 49.9–51.5 at%. Образцы были синтезированы с шагом 0.05 at% Te. Границы области гомогенности по данным микроструктурного анализа были

50.1–50.9 at% Te. Измерения мессбауэровских спектров проведены при комнатной температуре на мессбауэровском спектрометре NP-255. Источником служило соединение CaSnO_3 . Толщина образцов была 0.5 mg/cm^2 по изотопу ^{119}Sn . Все спектры представляли собой одиночные линии, ширина которых несколько менялась с изменением состава. Экспериментальные данные по изомерным сдвигам представлены на рисунке. Видно, что на зависимости δ от концентрации Te имеется участок, в котором изомерный сдвиг прямолинейно уменьшается и этот участок совпадает с областью гомогенности. Можно считать, что рисунок объясняет причину наблюдавшегося в опубликованных работах разброса экспериментальных значений изомерных сдвигов. Причины изменений δ объяснены в работе [6]. Таким образом, экспериментальные данные по изомерным сдвигам показывают, что теллурид олова не соответствует требованиям, предъявляемым к реперным соединениям.

Теллурид олова не соответствует и другому требованию — в нем могут проявиться и неразрешенные сверхтонкие взаимодействия. Известно, что в этом соединении при изменении температуры может произойти сегнетоэлектрический фазовый переход [5]. С помощью мессбауэровской спектроскопии он исследовался неоднократно, особенно в окрестности температуры жидкого



Зависимость изомерного сдвига δ от содержания атомов Te в системе Sn–Te.

азота, но опубликованные данные очень противоречивы. Одни авторы (см., например, [7,8]) наблюдали уширение мессбауэровской линии при температуре жидкого азота, другие это отрицали [3]. Таким образом, однозначное мнение о наличии квадрупольного взаимодействия (уширении спектральной линии) при температуре жидкого азота отсутствует. Мы обратили внимание на тот факт, что температура фазового перехода зависит от концентрации носителей заряда (дырок) [5,9]. Согласно этим работам, увеличение концентрации дырок понижает температуру фазового перехода. Можно предположить, что причина неоднозначности опубликованных результатов кроется в различии исследованных образцов с точки зрения концентрации носителей заряда. С целью проверки этого предположения были исследованы два образца теллурида олова с концентрациями дырок $p_1 = 2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и $p_2 = 7.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. По данным работы [9], первый образец должен иметь ромбоэдрическую структуру при температуре жидкого азота.

Зависимость ширины линии W_{exp} для SnTe от концентрации носителей заряда (дырок) p и температуры образца

$p, \text{ cm}^{-3}$	$W_{\text{exp}}, \text{ mm/s}$	
	80 K	300 K
$2.5 \cdot 10^{20}$	0.89 ± 0.02	0.75 ± 0.02
$7.9 \cdot 10^{20}$	0.84 ± 0.02	0.79 ± 0.02

Известно, что эффективная толщина поглотителя увеличивается с понижением температуры, уширяя спектральную линию [10]. Чтобы исключить это влияние, была проведена экстраполяция ширины линии к нулевой толщине поглотителя. Для сравнения были измерены и спектры при комнатной температуре. Полученные результаты приведены в таблице. Нужно отметить, что некоторое уширение линии может произойти из-за паразитных вибраций криостата, возникающих при кипении азота. Оценка показала, что это дает погрешность не более 0.03 mm/s.

Из таблицы видно, что при температуре жидкого азота мессбауэровская линия уширена примерно на 0.1 mm/s, что однозначно указывает на понижение симметрии решетки вследствие сегнетоэлектрического фазового перехода и на проявление квадрупольного взаимодействия.

В заключение автор выражает благодарность Е.И. Рогачевой за предоставленные образцы.

Список литературы

- [1] J.G. Stevens. *Hyperfine Interact.* **13**, 221 (1983).
- [2] В.В. Чекин, А.П. Винников, О.П. Балкашин. *ФТТ* **9**, 10, 2992 (1967).
- [3] В.А. Варнек, Л.Н. Мазалов, Ю.Г. Сидоров, Ю.О. Кантер, В.И. Машанов. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **16**, 5, 931 (1980).

- [4] D. Baltrūnas. *Phys. Stat. Sol. (b)* **204**, 811 (1997).
- [5] Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грыцив. *Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn и Pb.* Наука, М. (1991). 368 с.
- [6] S. Motiejūnas, D. Baltrūnas, N. Gečiauskaite, K. Makariūnas. *Phys. Stat. Sol. (b)* **154**, 341 (1989).
- [7] Б.И. Болтакс, С.И. Бондаревский, П.П. Серегин, В.Т. Шипатов. *ФТТ* **11**, 7, 1839 (1969).
- [8] Ш.Ш. Башкиров, И.А. Добряков, А.Б. Либерман, С.С. Царевский. *Кристаллография* **30**, 5, 1016 (1985).
- [9] Е.И. Слынько, А.Г. Хандожко, С.Д. Летюченко, К.Д. Товстюк. *Тез. докл. 11-й Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков.* Киев (1986). Т. 1. С. 263.
- [10] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. *ФТТ* **38**, 10, 2973 (1996).