

Локальная структура примесных центров цинка в халькогенидах свинца и твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$

© С.А. Немов, Н.П. Серегин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 февраля 2002 г. Принята к печати 28 февраля 2002 г.)

Показано, что 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 центры цинка либо электрически неактивны, либо энергетический уровень примеси оказывается с небольшой энергией ионизации и перезарядка примеси не влияет на изомерный сдвиг мессбауэровского спектра. В твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в области бесщелевого состояния не наблюдается изменений локальной симметрии катионных узлов и электронной плотности в них.

В твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с высоким содержанием примеси индия обнаружена сверхпроводимость с необычайно высокой для полупроводников критической температурой [1], и в настоящее время отсутствует объяснение этого явления в рамках микроскопической теории сверхпроводимости. В первую очередь это связано с тем, что традиционные методы физики полупроводников не позволяют проследить за изменением электронной структуры материала при переходе полупроводник–сверхпроводник и, следовательно, любые предположения о природе фазового перехода в сверхпроводящее состояние в сплавах типа $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в значительной степени носят спекулятивный характер.

Перспективным методом изучения электронной структуры твердых тел является мессбауэровская спектроскопия. В частности, как было показано авторами [2], измерение температурной зависимости центра тяжести S мессбауэровского спектра в области температур, как выше, так и ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние, позволяет проводить исследование процесса образования куперовских пар и их бозе-конденсации. Однако выбор объектов для исследования должен учитывать необходимость введения мессбауэровского зонда ^{67}Zn в узлы решетки. Это условие в принципе может быть выполнено для халькогенидов свинца при использовании эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}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 акцептора с небольшой энергией ионизации, тогда как медь, стабилизируясь в междоузлиях, образует мелкие донорные уровни [3]). Иными словами, возникает возможность исследования пространственной неоднородности электронной плотности, создаваемой бозе-конденсатом куперовских пар.

Настоящая работа посвящена определению местоположения примесных атомов цинка в решетках халькоге-

нидов свинца (PbS, PbSe, PbTe) методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn). Поскольку в системе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ существует непрерывный ряд твердых растворов с решеткой типа NaCl, в которых наблюдается инверсия зон с бесщелевым состоянием при $x = 0.62$ и 0.40 при 295 и 80 К соответственно [3], то с целью обнаружения возможных изменений локальной симметрии катионных узлов в области бесщелевого состояния мы предприняли также исследование твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($0 < x < 1$) методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Ga (^{67}Zn).

Исходные образцы PbS, PbSe, PbTe и твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ были приготовлены методом порошковой металлургии: исходные соединения синтезировали методом сплавления исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных образцов при $650^\circ C$ в течение 120 ч. Шихта составлялась с учетом того, что область гомогенности твердых растворов, обогащенных теллуридом олова, соответствует некоторому избытку теллура относительно стехиометрического состава (~ 50.1 ат% Te [3]). Рентгенофазовый анализ показал однофазность всех исследованных образцов (они имели структуру типа NaCl). Образцы PbS, PbSe и PbTe были либо электронные (с избытком свинца, концентрация электронов $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), либо дырочные (с избытком халькогена, концентрация дырок $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), тогда как твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ обладали дырочной проводимостью (при 80 К концентрация дырок изменялась от 10^{17} см^{-3} для PbTe до 10^{21} см^{-3} для SnTe). Мессбауэровские источники готовили путем диффузионного легирования образцов радиоактивными изотопами ^{67}Ga и ^{67}Cu в вакуумированных кварцевых ампулах при $650^\circ C$ в течение 2 ч, причем концентрация материнского изотопа не превышала $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Измерение мессбауэровских спектров ^{67}Zn проводилось на промышленном спектрометре MC-2201 с модернизированной системой движения. В качестве модулято-

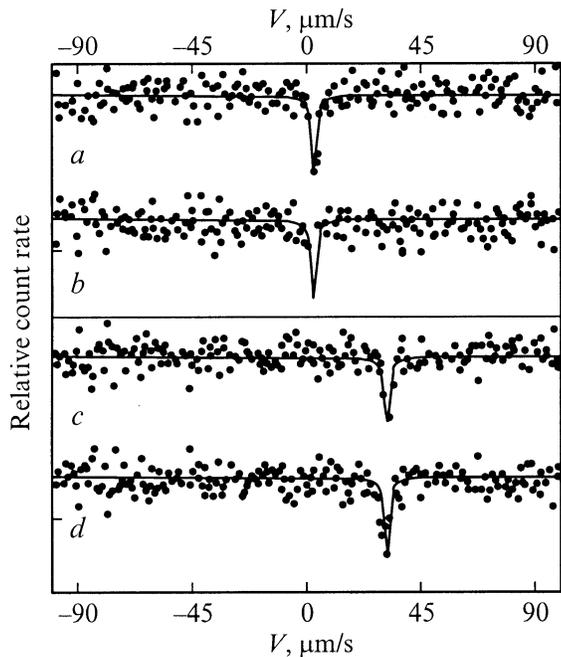


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ (a, b) и $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ (c, d) в *n*-PbS (a, c) и *p*-PbS (b, d) при 4.2 К.

ра был выбран пьезоэлектрический преобразователь на основе керамики PZT. Максимальная скорость развертки V составляла ± 150 мкм/с. Калибровка спектрометра осуществлялась по спектру металлического ^{67}Zn с источником ^{67}Cu . Регистрация γ -квантов осуществлялась полупроводниковым детектором Ge(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 рис. 1, а результаты обработки спектров $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ сведены на рис. 2.

Спектры $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ для халькогенидов свинца представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте, близкой к аппаратурной (2.6 ± 0.3 мкм/с), изомерный сдвиг которых возрастает в ряду PbS ($S = 2.2 \pm 0.4$ мкм/с) \rightarrow PbSe ($S = 10.3 \pm 0.4$ мкм/с) \rightarrow PbTe ($S = 33.7 \pm 0.3$ мкм/с). Спектры следует отнести к изолированным примесным центрам цинка в узлах свинца, а возрастание изомерного сдвига в указанном 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, центр цинка является либо электрически неактивным, либо перезарядка мелкого центра не сказывается на изомерном сдвиге.

Спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ для халькогенидов свинца также представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте, близкой к аппаратурной, изомерный сдвиг которых заметно смещен к спектру металлического цинка: для PbS получено $S = 31.1 \pm 0.4$ мкм/с, для PbSe $S = 32.5 \pm 0.4$ мкм/с и для PbTe $S = 41.2 \pm 0.4$ мкм/с. Спектры отвечают изолированным центрам цинка, образовавшимся в результате радиоактивного распада межузельных материнских атомов меди в решетках халькогенидов свинца, причем в ближайшем окружении от межузельных примесных атомов цинка оказываются как атомы свинца, так и атомы халькогена. Поскольку изомерный сдвиг спектров не зависит от типа проводимости исходного образца, следует заключить, что и в этом случае центры цинка являются электрически неактивными.

Мессбауэровские спектры $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ представляли собой одиночные линии, и они относятся к атомам цинка в нормальных узлах катионной подрешетки. Для всех спектров ширина линий близка к аппаратурной и лишь незначительно увеличивается с ростом x , достигая максимального значения для теллурида олова (рис. 2). Последнее не является неожиданным, так как при возрастании в сплаве содержания олова расширяется область гомогенности, что приводит к росту концентрации структурных точечных дефектов и, как результат, к увеличению ширины мессбауэровских спектров. Аналогичный эффект обнаруживается и для мессбауэровских спектров ^{119}Sn и $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$ твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [4].

Изомерный сдвиг мессбауэровских спектров определяется химической природой атомов в локальном окружении мессбауэровского зонда. Поскольку при из-

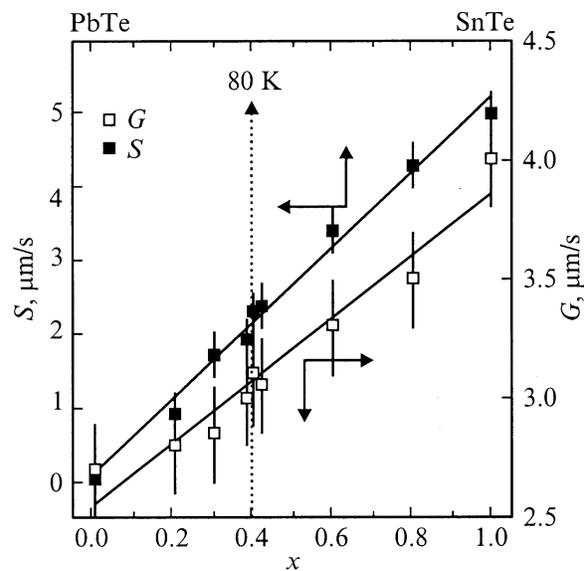


Рис. 2. Зависимости изомерного сдвига S (относительно PbTe: ^{67}Ga) и ширины спектра G от состава твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ при 80 К. Пунктиром показан состав, для которого бесщелевое состояние реализуется при 80 К.

менении состава твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ симметрии локального окружения атомов цинка остается неизменной, а происходит лишь замена атомов свинца на атомы олова во второй координационной сфере, то не является неожиданной слабая зависимость изомерного сдвига мессбауэровских спектров $^{67}Ga(^{67}Zn)$ от состава (рис. 2).

Существенно, что в области бесщелевого состояния не обнаруживается аномальных изменений как изомерного сдвига, так и ширины спектров. Иными словами, для твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в области существования бесщелевого состояния при 80 К не наблюдается изменений локальной симметрии катионных узлов и электронной плотности в них.

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 центры цинка либо электрически неактивны, либо энергетический уровень примеси имеет малую энергию ионизации и перезарядка примесного атома не влияет на изомерный сдвиг мессбауэровского спектра. Для твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в области существования бесщелевого состояния не наблюдается изменений локальной симметрии катионных узлов и электронной плотности в них.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17306).

Список литературы

- [1] R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, M.F. Shakhov. *J. Alloys Comp.*, **219**, 313 (1995).
- [2] N.P. Seregin, F.S. Nasredinov, P.P. Seregin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 149 (2001).
- [3] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* (М., Наука, 1975).
- [4] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. *ФТТ*, **38**, 2973 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Local structure of zinc impurity centers in lead chalcogenide and solid solutions $Pb_{1-x}Sn_xTe$

S.A. Nemov, N.P. Seregin

Saint-Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Positions of zinc impurity atoms that are being formed in lead chalcogenide lattices (PbS, PbSe, PbTe) after the nuclear decay of ^{67}Cu and ^{67}Ga isotopes are determined by positions of the material atoms. So, the stabilization of zinc centers is possible in the cation sites as well as in the interstitial ones. In both of these positions, zinc centers are electrically inactive or the impurity energy level of the turns out to be so negligibly small that its recharge does not influence the isomer shift of the Mössbauer spectrum. It has been shown for $Pb_{1-x}Sn_xTe$ solid solutions that in the region of the gapless state the changes in the local symmetry of the cation sites and their electronic densities are not observed.