

## Локальная симметрия решетки $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в области бесщелевого состояния

© Э.С. Хужакулов<sup>¶</sup>

Ташкентский областной государственный педагогический институт,  
702500 Ангрэн, Республика Узбекистан

(Получена 18 декабря 2003 г. Принята к печати 24 декабря 2003 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{83}Kr$  и  $^{119}Sn$  для твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  продемонстрировано, что локальная симметрия и электронная структура анионных и катионных узлов решетки остается неизменной при переходе в бесщелевое состояние.

В системе  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  в области составов  $0 \leq x \leq 0.4$  существуют твердые растворы с решеткой типа NaCl, причем при  $x$ , равном 0.30, 0.25 и 1.19, при температурах 300, 195 и 78 К соответственно, происходит инверсия валентной зоны и зоны проводимости с образованием бесщелевого состояния [1]. Предполагается, что переход твердых растворов типа  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  в бесщелевое состояние сопровождается изменением локальной симметрии регулярных узлов решетки. В частности, такое изменение было обнаружено авторами [2,3] для твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}Sn$ , хотя более тщательные исследования твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}Zn$  и  $^{129}J$  не подтвердили этой гипотезы [4,5].

Данная работа предпринята с целью обнаружения возможных изменений локальной симметрии катионных и анионных узлов твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  в области бесщелевого состояния методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119}Sn$  (абсорбционный вариант спектроскопии) и  $^{83}Se(^{83}Kr)$  (эмиссионный вариант спектроскопии с использованием материнских атомов  $^{83}Se$ ).

Твердые растворы  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  ( $x = 0.02, 0.10, 0.19, 0.25, 0.30, 0.40$ ) синтезировали методом сплавления исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных графитизированных кварцевых ампулах с последующим отжигом слитков при  $500^\circ C$  в течение 240 ч. Шихта составлялась с избытком селена, так что образцы обладали дырочной проводимостью (при комнатной температуре концентрация дырок составляла  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Все исследованные образцы были однофазны, имели структуру типа NaCl, а зависимость периода решетки  $a$  твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  от состава была линейной:

$$a = (6.13 - 0.12x) \text{ \AA},$$

что согласуется с данными [6].

Синтез образцов проводился с использованием металлического олова, обогащенного до 98% изотопом  $^{119}Sn$ , и селена, обогащенного до 96% изотопом  $^{82}Se$ . Для получения мессбауэровских источников  $Pb_{1-x}Sn_x^{83}Se$

соответствующие образцы облучались в охлаждаемом водой канале ядерного реактора потоком тепловых нейтронов  $\sim 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

Мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  и  $^{83}Se(^{83}Kr)$  измерялись на спектрометре СМ-2201. При измерении абсорбционных спектров  $^{119}Sn$  источником  $\gamma$ -квантов служил  $Ca^{119m}SnO_3$  (ширина на полувысоте для линии испускания составляла 0.402(4) мм/с), а при измерении эмиссионных спектров  $^{83}Se(^{83}Kr)$  поглотителем служил клатрат криптона с поверхностной плотностью по криптону 3 мг/см<sup>2</sup>. Спектры снимались при 80, 200 и 295 К, причем температуры источника и поглотителя были одинаковыми. При измерениях спектров  $^{119}Sn$  использовался набор поглотителей с поверхностной плотностью от 0.02 до 2.0 мг/см<sup>2</sup> по изотопу  $^{119}Sn$ . Путем экстаполяции зависимости [7]

$$G_{\text{exp}} = G_a + G_s + 0.27G_{\text{nat}}t$$

к  $t = 0$  определялась ширина экспериментального спектра в пределе бесконечно тонкого поглотителя  $G_0$ . Здесь  $t = ns_0f$ ,  $n$  — поверхностная плотность поглотителей по изотопу  $^{119}Sn$ ,  $s_0 = 1.4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  — максимальное сечение поглощения в резонансе,  $G_{\text{exp}}$  — ширина экспериментального спектра,  $G_a, G_s$  — ширины спектральных линий поглотителя и источника соответственно,  $G_{\text{nat}} = 0.3235 \text{ мм/с}$  — естественная ширина спектральной линии  $^{119}Sn$ .

Типичные спектры приведены на рис. 1, а результаты их обработки сведены на рис. 2.

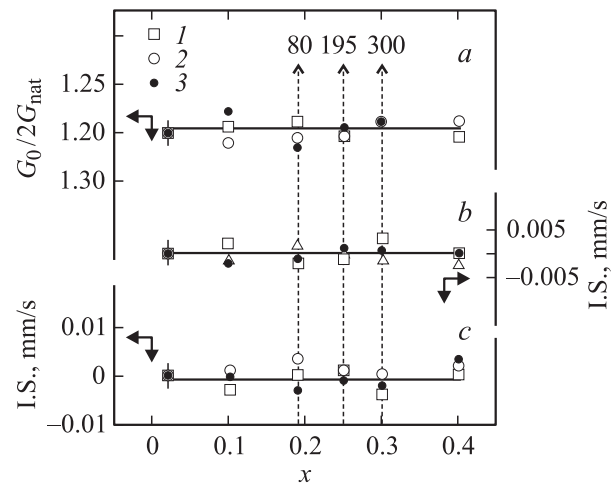
Мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  (рис. 1, а) всех исследованных образцов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  представляли собой одиночные линии, для которых ширина на полувысоте  $G_0$  близка к удвоенной естественной ширине  $2G_{\text{nat}}$  (зависимость  $a$  на рис. 2). Не обнаружено аномальных изменений величины  $G_0$  в области бесщелевого состояния твердого раствора при всех температурах измерения спектров и поэтому можно сделать вывод о неизменной локальной симметрии катионных узлов решеток твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  во всей области существования указанных твердых растворов со структурой типа NaCl.

Изменение состава твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  не приводит к изменению локального окружения атомов

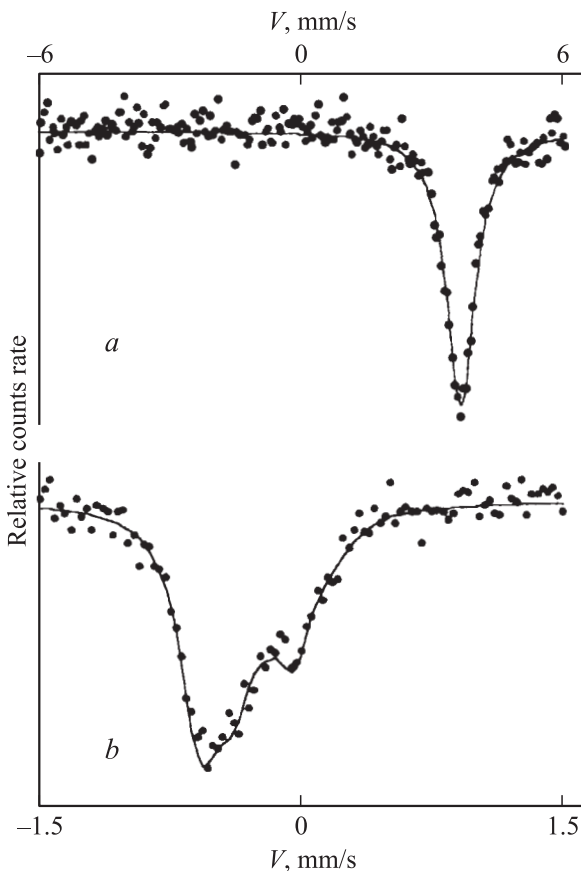
<sup>¶</sup> E-mail: khuzhakulove@mail.ru

олова (они имеют в качестве ближайших соседей шесть атомов селена в вершинах правильного октаэдра) и поэтому не является неожиданным постоянство изомерного сдвига мессбауэровских спектров  $^{119}\text{Sn}$  твердых растворов (зависимость  $c$  на рис. 2). Существенно, что не отмечается изменений в величине изомерного сдвига и в области существования бесщелевого состояния (см. пунктирные прямые на рис. 2), что указывает на неизменность электронной структуры атомов олова.

Как видно из рис. 1,  $b$ , мессбауэровские спектры  $^{83}\text{Se} (^{83}\text{Kr})$  твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  представляют собой плохо разрешенные мультиплеты. Спектры следует отнести к изолированным примесным центрам криптона в узлах селена, а появление тонкой структуры спектров связано с отличием локальной симметрии атомов криптона в использованном поглотителе от кубической — взаимодействие квадрупольных моментов ядер  $^{83}\text{Kr}$  в основном и возбужденном состояниях с градиентом электрического поля (ГЭП) приводит к возникновению одиннадцати линий, интенсивность которых определяется коэффициентами Клебша–Гордона. Экспериментальные спектры удовлетворяют следующим параметрам: постоянная квадрупольного взаимодействия  $C = eQU_{zz} = 1.252(4)$  мм/с, параметр асимметрии тензора ГЭП  $\eta \leq 0.1$ , ширина компонент квадрупольного



**Рис. 2.**  $a$  — зависимость ширины линии  $G_0$  (в единицах удвоенной естественной ширины  $2G_{\text{nat}}$ ) в экспериментальных спектрах  $^{119}\text{Sn}$  от состава твердого раствора;  $b$  — зависимость изомерного сдвига I.S. экспериментальных спектров  $^{83}\text{Se} (^{83}\text{Kr})$  (относительно спектра  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}$  при соответствующей температуре) от состава твердого раствора;  $c$  — зависимость изомерного сдвига I.S. экспериментальных спектров  $^{119}\text{Sn}$  (относительно спектра  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}$  при соответствующей температуре) от состава твердого раствора. Температура измерения  $T, \text{K}$ : 1 — 300, 2 — 195, 3 — 80. Пунктирные прямые указывают на составы, для которых бесщелевое состояние реализуется при 80, 195 и 300 К.



**Рис. 1.** Типичные мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  ( $a$ ) и  $^{83}\text{Se} (^{83}\text{Kr})$  ( $b$ ) для твердого раствора  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Se}$  при 300 К.

мультиплета  $G_{\text{exp}} = 0.260(4)$  мм/с. Здесь  $Q$  — квадрупольный момент ядра  $^{83}\text{Kr}$  в основном состоянии,  $U_{zz}$  — главная компонента тензора ГЭП. Указанные параметры практически не зависят ни от состава твердого раствора, ни от температуры измерения. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость ( $b$ ) изомерного сдвига спектров  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  от состава твердого раствора при трех температурах; видно, что изомерный сдвиг мессбауэровского зонда  $^{83}\text{Kr}$  в анионных узлах решетки не претерпевает заметных изменений при переходе через бесщелевое состояние. Следует отметить, что ядерные параметры зонда  $^{83}\text{Kr}$  особо благоприятны для экспериментального определения изменений электронной плотности [7].

Таким образом, следует заключить, что мессбауэровская спектроскопия на изотопах  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{83}\text{Se} (^{83}\text{Kr})$  не обнаруживает изменений ни локальной симметрии узлов, ни электронной структуры атомов в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  в области существования бесщелевого состояния.

## Список литературы

- [1] Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грыцив. *Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn и Pb)* (М., Наука, 1991).
- [2] И.Н. Николаев, А.П. Шотов, А.Ф. Волков, В.П. Марьин. *Письма ЖЭТФ*, **21**, 144 (1975).

- [3] И.Н. Николаев, В.П. Потапов, А.П. Шотов, Е.Е. Юрчакевич. Письма ЖЭТФ, **25**, 185 (1977).
- [4] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТГ, **38**, 2973 (1996).
- [5] С.А. Немов, Н.П. Серегин. ФТП, **36**, 914 (2002).
- [6] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$  (М., Наука, 1975).
- [7] S. Bukshpan, C. Goldstein, T. Sonnino. Phys. Lett. A, **27**, 372 (1968).

Редактор Т.А. Полянская

## Local symmetry in $Pb_{1-x}Sn_xSe$ lattices within the gapless state range

E.S. Khuzhakulov

The State Pedagogical University of Tashkent region,  
702500 Angren, Republic of Uzbekistan

**Abstract** The Mössbauer spectroscopy has shown on  $^{83}Kr$  and  $^{119}Sn$  isotopes that no modifications of lattice sites as well as the local symmetry and electron structure of atoms are observed for  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  solid solutions within the range of the gapless state.