

## ЛОКАЛЬНАЯ СИММЕТРИЯ РЕШЕТОК $Pb_{1-x}Sn_xTe$ В ОБЛАСТИ БЕСЩЕЛЕВОГО СОСТОЯНИЯ

© В.Ф.Мастеров, Ф.С.Насрединов, С.А.Немов, П.П.Серегин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 3 апреля 1996 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119}Sn$  и  $^{129m}Te$  ( $^{129}I$ ) показано, что для твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  в области существования бесщелевого состояния как при 80, так и при 295 K не наблюдаются изменения локальной симметрии узлов, электронной структуры атомов и интенсивности электрон-фононного взаимодействия.

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 K соответственно [1]. В поисках аномалий свойств этих твердых растворов были проведены их мессбауэровские исследования на изотопе  $^{119}Sn$  [2,3] и были обнаружены особенности на зависимостях квадрупольного расщепления, изомерного сдвига и доли «безотдачного» поглощения (коэффициента Мессбауэра)  $f$  от состава в области существования бесщелевого состояния. Эти аномалии интерпретировались в [2,3] как результат понижения симметрии окружения атомов олова, изменения концентрации электронов проводимости и усиления электрон-фононного взаимодействия в бесщелевом состоянии. Следует подчеркнуть, что эти результаты противоречат данным более поздних исследований твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  методом мессбауэровской спектроскопии [4]. Отметим также и некоторые методические несовершенства работ [2,3]. Во-первых, в качестве источника гамма-квантов использовалась двуокись олова, для которой спектральная линия уширена более чем вдвое по сравнению с естественной шириной  $W_{nat}$ , что очевидно, снижает надежность определения величин квадрупольного расщепления и экспериментальной ширины линии. Во-вторых, измерение величин  $f$  проводилось путем сопоставления площадей под нормированными спектрами, однако не учитывались эффекты нерезонансного поглощения гамма-квантов атомами свинца и теллура. Наконец, существенным недостатком проведенных исследований является отсутствие аналогичных данных для подрешетки теллура.

Все эти обстоятельства побудили нас предпринять исследование твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $0 < x < 1$ ) методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119}Sn$  (абсорбционный вариант спек-

троскопии) и  $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$  (эмиссионный вариант спектроскопии) с целью обнаружить возможные изменения локальной симметрии катионных и анионных узлов, электронной структуры атомов в них, а также электрон-фононного взаимодействия в области бесщелевого состояния.

Твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  синтезировали методом сплавления исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных до  $10^{-2}$  mm Hg кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при  $650^\circ\text{C}$  в течение 120 h. Шихта составлялась с учетом того, что область гомогенности твердых растворов, обогащенных теллуридом олова, соответствует некоторому избытку теллура относительно стехиометрического состава (приблизительно 50.1 at. % Te [1]). Рентгенофазовый анализ показал однофазность всех исследованных образцов (они имели структуру типа NaCl). Для сплавов, обогащенных теллуридом свинца, зависимость периода решетки твердого раствора от состава была линейной, а при  $x > 0.7$  наблюдалось отклонение от закона Вегарда. Все образцы обладали дырочной проводимостью (при 80 K концентрация дырок менялась от  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  для PbTe до  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  для SnTe).

Для проведения мессбауэровских исследований на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  синтез образцов проводился с использованием олова, обогащенного до 96% изотопом  $^{119}\text{Sn}$ . Для проведения мессбауэровских исследований на изотопе  $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$  синтез образцов проводился с использованием радиоактивного препарата  $^{129m}\text{Te}$  (элементарный теллур, обогащенный до 92% изотопом  $^{128}\text{Te}$  и облученный в течение 30 суток потоком тепловых нейтронов  $5 \cdot 10^{13}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$  снимались на спектрометре СМ 2201, а их обработка проводилась на ЭВМ. Спектры  $^{119}\text{Sn}$  снимались при 80 и 295 K, а спектры  $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$  — при 80 K, причем температура источника и поглотителя были одинаковыми.

Стандартным источником для измерения абсорбционных мессбауэровских спектров  $^{119}\text{Sn}$  служил  $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ . Определение доли безотдачного поглощения гамма-квантов  $f$  проводилось с использованием зависимости [5]

$$W_{\text{exp}} = W_a + W_s + 0.27W_{\text{nat}}t, \quad (1)$$

где  $t = n\sigma_0 f$ ,  $n$  — поверхностная плотность поглотителей по изотопу  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $\sigma_0 = 1.4 \cdot 10^{-18}$   $\text{cm}^2$  — максимальное сечение поглощения в резонансе,  $W_{\text{exp}}$  — ширина экспериментального спектра,  $W_a$ ,  $W_s$  — ширины спектральных линий поглотителя и источника соответственно,  $W_{\text{nat}} = 0.3235$   $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$  — естественная ширина спектральной линии  $^{119}\text{Sn}$ . При измерениях использовался набор поглотителей с поверхностной плотностью от 0.02 до 2.0  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  по изотопу  $^{119}\text{Sn}$ . Соотношение (1) справедливо при  $(W_{\text{nat}}/W_a)t < 5$ , и это условие выполнялось для всех исследованных твердых растворов и всех использованных поглотителей. Существенно, что описанный метод определения  $f$  не требует учета фоновых гамма-квантов. На рис. 1 приведены типичные результаты определения  $f$  для твердых растворов с  $x = 0, 0.4, 1.0$  при 80 K. Экстраполяция зависимостей (1) к  $t = 0$  позволяет определить также ширину экспериментального спектра в пределе бесконечно тонкого

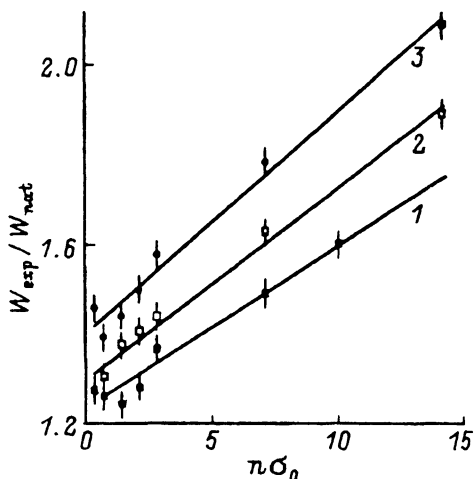


Рис. 1. Зависимости  $W_{\text{exp}}/2W_{\text{nat}}$  от  $n\sigma_0$  для мессбауэровских спектров  $^{119}\text{Sn}$  твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  при 80 К.  
 x: 1 — 0.02, 2 — 0.4, 3 — 1.0.

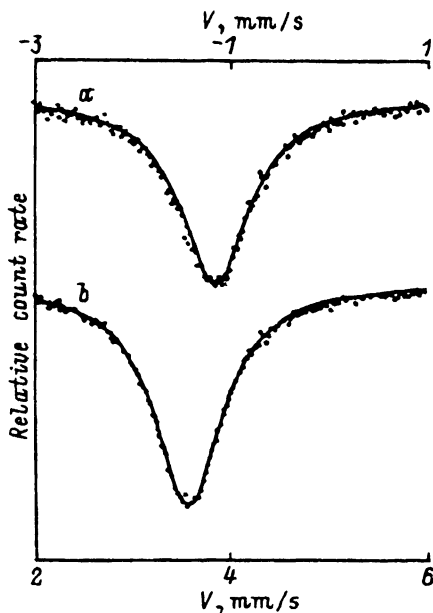


Рис. 2. Мессбауэровские спектры  $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$  (поглотитель  $\text{K}^{129}\text{I}$  с поверхностной плотностью  $3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  по изотопу  $^{129}\text{I}$ ) (a) и  $^{119}\text{Sn}$  (поглотитель с поверхностной плотностью  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  по изотопу  $^{119}\text{Sn}$ ) (b) твердого раствора  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ , измеренные при 80 К.

поглотителя  $W_0$  (рис. 1). Отметим, что интерес представляет зависимость от состава именно величины  $W_0$ , а не  $W_{\text{exp}}$ , поскольку последняя весьма чувствительна к выбранной поверхностной плотности поглотителя (например, для поглотителя  $\text{SnTe}$  с  $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) переход от 295 до 80 К сопровождается увеличением  $W_{\text{exp}}$  от 0.98 до  $1.40 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

При исследовании твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$  проводилось измерение площадей  $S$  под нормированными мессбауэровскими спектрами с использованием поглотителя  $\text{K}^{129}\text{I}$  с поверхностной плотностью  $15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  по изотопу  $^{129}\text{I}$ . Спектр гамма-квантов, испускаемых ядрами  $^{129m}\text{Te}$ , наряду с линией  $27.77 \text{ keV}$ , отвечающей переходу ядра  $^{129}\text{I}$  из первого возбужденного состояния в основное состояние, содержит также  $K\alpha$ - и  $K\beta$ -линии рентгеновского излучения теллура, возникающего за счет внутренней конверсии изомерного перехода  $106 \text{ keV}$  в  $^{129m}\text{Te}$  (энергии  $K\alpha_2$ -,  $K\alpha_1$ -,  $K\beta_3$  и  $K\beta_1$ -линий равны соответственно 27.1, 27.5, 30.9 и 31.0 keV). Таким образом, олово является критическим фильтром по отношению к  $K\beta$ -линиям (энергия связи  $K$ -электронов олова составляет 29.2 keV). Поэтому при измерении  $S$  во всех источниках выдерживалось постоянное соотношение свинца, олова и теллура путем добавления необходимых количеств нерадиоактивных  $\text{PbTe}$  или  $\text{SnTe}$ , что создавало условия для одинакового нерезонансного погло-

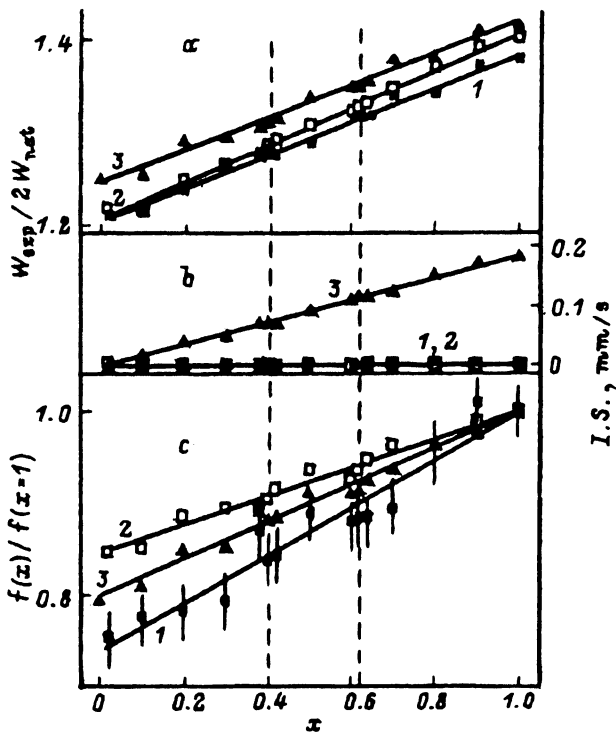


Рис. 3. Зависимости ширины экспериментальных спектров  $W_{\text{exp}}$  (в единицах удвоенной естественной ширины  $2W_{\text{nat}}$ ) (a), изомерного сдвига I.S. (относительно PbTe при соответствующих температурах) (b) и отношения коэффициентов Мессбауэра  $f(x)/f(x=1)$  (c) от состава твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ .

1 — данные для  $^{119}\text{Sn}$  при 295 К, 2 — данные для  $^{119}\text{Sn}$  при 80 К, 3 — данные для  $^{129\text{m}}\text{Te}(^{129}\text{I})$  при 80 К. Штриховыми линиями показаны составы, для которых бесщелевое состояние реализуется при 80 и 295 К.

щения в источниках. Таким образом, отношение площадей под нормированными спектрами двух различных твердых растворов можно рассматривать как отношение их коэффициентов Мессбауэра. Были также измерены мессбауэровские спектры  $^{129\text{m}}\text{Te}(^{129}\text{I})$  твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  с использованием поглотителей  $\text{K}^{129}\text{I}$  различной поверхностной плотности (от 1.5 до  $15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  по изотопу  $^{129}\text{I}$ ): экстраполяция зависимости (1) к  $t = 0$  позволяет определить ширину спектра в пределе бесконечно тонкого поглотителя  $W_0$ .

Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{129\text{m}}\text{Te}(^{129}\text{I})$  всех образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  представляли собой одиночные линии (рис. 2), для которых ширины  $W_0$  близки к удвоенной естественной ширине  $2W_{\text{nat}}$  и лишь незначительно увеличиваются с ростом  $x$ , достигая максимального значения для теллурида олова (рис. 3, a). Последнее не является неожиданным, так как при возрастании в твердом растворе содержания олова расширяется область гомогенности, что приводит к росту концентрации неконтролируемых структурных дефектов и как результат, к увеличению ширины мессбауэровских спектров. Не обнаруживается аномальных изменений ширины спектров в области бесщелевого состояния твердого раствора как при 80, так и при 295 К (рис. 3, a). Поэтому

можно сделать вывод о неизменной локальной симметрии как катионных, так и анионных узлов решеток твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  во всей области существования твердых растворов.

Изомерный сдвиг мессбауэровских спектров определяется химической природой атомов в локальном окружении мессбауэровского зонда. Поскольку при изменении состава твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ближайшее окружение атомов олова остается неизменным (шесть атомов теллура в вершинах правильного октаэдра), то не является неожиданным постоянство изомерного сдвига мессбауэровских спектров  $^{119}Sn$ , который для всех составов в пределах погрешности измерений совпадает с изомерным сдвигом спектра соединения  $SnTe$  (рис. 3, *b*). Для мессбауэровского зонда  $^{129m}Te(^{129}I)$  возрастание  $x$  приводит к постепенной замене атомов свинца в локальном окружении теллура (а следовательно, и дочернего  $^{129}I$ , возникающего после распада материнского  $^{129m}Te$ ) на атомы олова. При этом уменьшается ионность химической связи атомов иода, и как результат должен возрастать изомерный сдвиг. Как видно из рис. 3, *b*, именно это и наблюдается для эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{129m}Te(^{129}I)$  при переходе от  $PbTe$  к  $SnTe$ , а значения изомерных сдвигов отвечают одновалентному иоду  $I^-$ . Не наблюдается аномальных изменений электронной структуры атомов катионной и анионной подрешеток в области существования бесщелевого состояния.

Переход от  $PbTe$  к  $SnTe$  сопровождается монотонным возрастанием коэффициента Мессбауэра как для катионной, так и для анионной подрешеток (рис. 3, *c*). Такого поведения  $f$  и следовало ожидать исходя из близости дебаевских температур  $PbTe$  (125 K) и  $SnTe$  (130 K). Существенно, что и для зависимостей  $f(x)$  не наблюдается аномальных изменений для составов вблизи бесщелевого состояния.

Таким образом, следует заключить, что мессбауэровская спектроскопия на изотопах  $^{119}Sn$  и  $^{129m}Te(^{129}I)$  не обнаруживает изменений ни локальной симметрии узлов, ни электронной структуры атомов, ни интенсивности электрон-фононного взаимодействия в твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  в области существования бесщелевого состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16957-а).

### 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. Наука. М. (1991).
- [2] И.Н. Николаев, А.П. Шотов, А.Ф. Волков, В.П. Марьин. Письма в ЖЭТФ 21, 144 (1975).
- [3] И.Н. Николаев, В.П. Потапов, А.П. Шотов, Б.Е. Юрчакевич. Письма в ЖЭТФ 25, 185 (1977).
- [4] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. ФТП 30, 5, 840 (1996).
- [5] D.A. O'Connor. Nucl. Instr. and Meth. 21, 2, 318 (1963).