

# Структура мессбауэровских спектров примесных атомов $^{119m}\text{Sn}$ в халькогенидах свинца в условиях радиоактивного равновесия изотопов $^{119m}\text{Te}/^{119}\text{Sn}$

© Е.И. Теруков<sup>1</sup>, А.В. Марченко<sup>2</sup>, П.П. Серегин<sup>2,†</sup>, Н.Н. Жуков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> E-mail: ppseregin@mail.ru

(Получена 26 июля 2017 г. Принята к печати 12 сентября 2017 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии с материнскими изотопами  $^{119m}\text{Te}$  и  $^{119}\text{Sb}$ , находящимися в состоянии радиоактивного равновесия, в одном эксперименте получена информация о месте локализации и валентном состоянии дочерних атомов  $^{119m}\text{Sn}$ , образующихся из материнских атомов  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$  в катионных и анионных узлах халькогенидов свинца ( $\text{PbSe}$  и  $\text{PbTe}$ ).

DOI: 10.21883/FTP.2018.06.45915.8650

## 1. Введение

В настоящее время для исследования состояния примесных атомов в халькогенидах свинца широко используется эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119m}\text{Sn}$  с материнскими ядрами  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$ , когда в исследуемый кристалл вводится радиоактивный материнский изотоп, после распада которого образуется дочерний атом  $^{119m}\text{Sn}$  [1–3]. Эмиссионный вариант спектроскопии позволяет исследовать примесные атомы с предельной концентрацией  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Схемы распада материнских атомов  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$  приведены на рис. 1 и очевидно, что в зависимости от химической природы материнского изотопа возможно введение дочернего атома либо в узлы халькогена (материнские атомы  $^{119m}\text{Te}$ ), либо в узлы свинца (материнские атомы  $^{119}\text{Sb}$ ).

В соответствии с этим процесс приготовления мессбауэровских источников сводится к тому, что в исследуемый материал вводится либо безносительный препарат  $^{119}\text{Sb}$ , полученный по реакции  $^{120}\text{Sn}(p, 2n)^{119}\text{Sb}$  [3], либо безносительный препарат  $^{119m}\text{Te}$ , полученный по реакции  $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{119m}\text{Te}$  [1,2]. Естественно, в обоих случаях для получения безносительных препаратов необходимо их хроматографическое выделение. Кроме того, мессбауэровский источник  $^{119m}\text{Te}$  можно приготовить, вводя в исследуемый материал смесь  $^{119m}\text{Te} + ^{119}\text{Sb}$  и выдерживая образец до достижения динамического радиоактивного равновесия между  $^{119m}\text{Te}$  и  $^{119}\text{Sb}$  [1–3] (хотя при этом теряется заметная часть активности изотопов  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$ ).

В настоящей работе используется метод измерения эмиссионных мессбауэровских спектров для источников на основе халькогенидов свинца, содержащих одновременно материнские изотопы  $^{119m}\text{Te}$  и  $^{119}\text{Sb}$ , не требующий длительной выдержки образцов до момента измерения мессбауэровских спектров и позволяющий получать информацию одновременно о состоянии материнских и дочерних примесных атомов теллура, сурьмы и олова.

## 2. Методика эксперимента

Как следует из рис. 1, распад материнских атомов  $^{119m}\text{Te}$  происходит с образованием дочерних радиоактивных ядер  $^{119}\text{Sb}$ , и к моменту установления подвижного равновесия образуется смесь радиоактивных атомов теллура (обозначим их  $^{119m}\text{Te1}$ ) и сурьмы (обозначим их  $^{119}\text{Sb1}$ ). Доля атомов  $^{119m}\text{Te1}$  в единицах исходного содержания  $^{119m}\text{Te}$  составляет 0.575, а доля атомов  $^{119}\text{Sb1}$  составляет 0.195. Эта смесь сплавлялась с теллуридом или селенидом свинца, так что оценочная концентрация примесных атомов не превышала  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Исходные образцы халькогенидов свинца  $\text{PbX}$  (здесь  $X$  — халькоген) были электронного (с избытком свинца,  $n \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и дырочного (с избытком халькогена,  $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) типа. Изотоп  $^{119m}\text{Te}$  получали по реак-

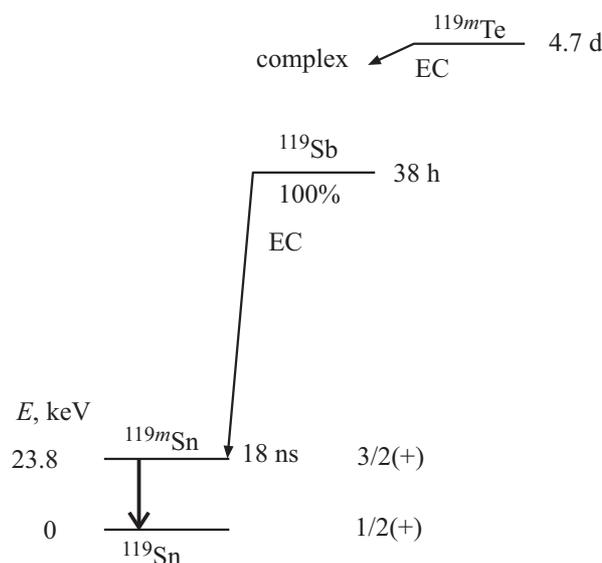
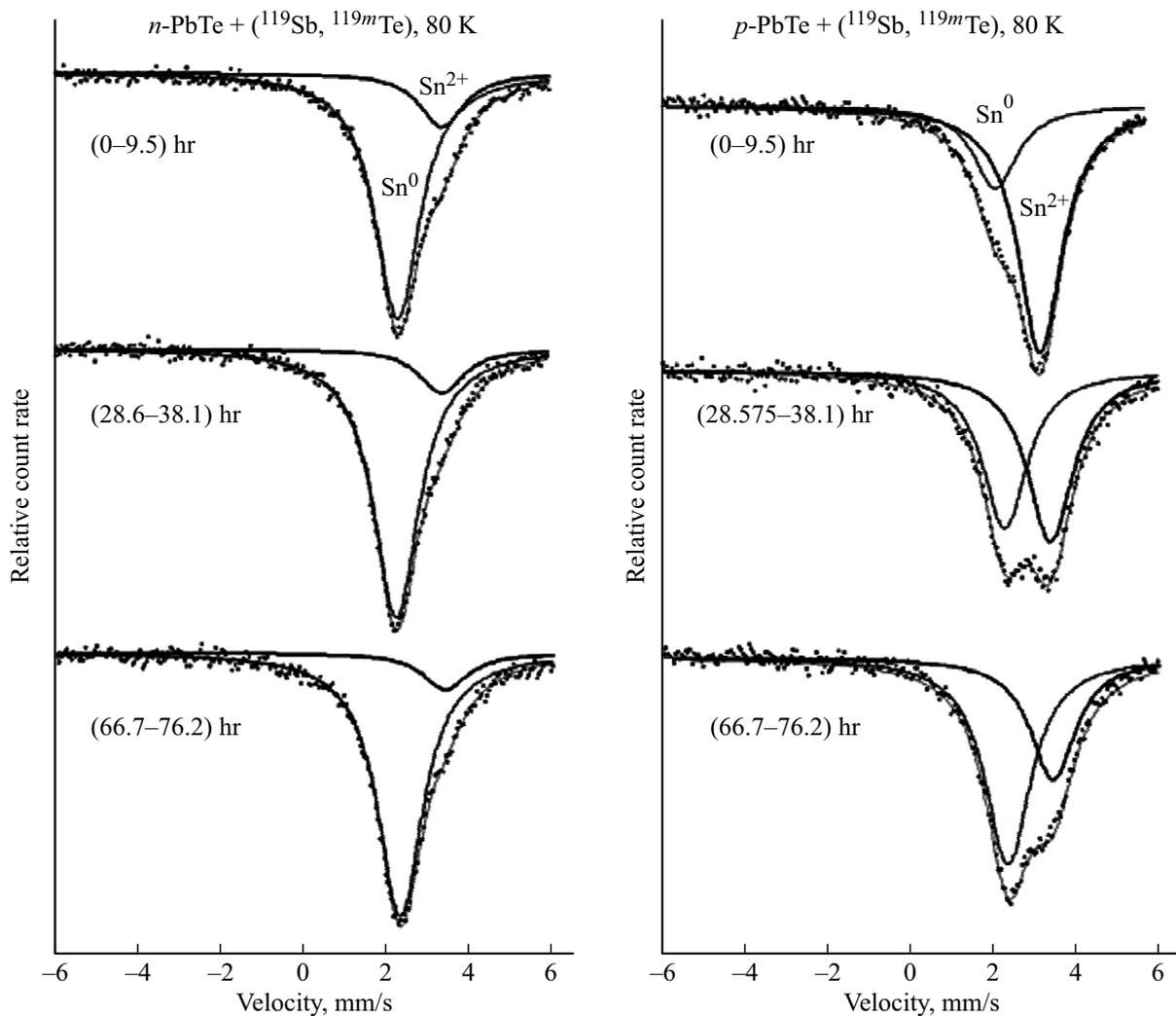


Рис. 1. Схема распада материнских изотопов  $^{119m}\text{Te}$  и  $^{119}\text{Sb}$ .



**Рис. 2.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  в  $n\text{-PbTe}$  и  $p\text{-PbTe}$ . Спектры снимались при 80 К в интервале времен 0–9.5, 28.6–66.7 и 66.7–76.2 ч после приготовления мессбауэровского источника. Показано положение линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}^0$  и  $\text{Sn}^{2+}$ .

ции  $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{119m}\text{Te}$ . Для выделения безносительного препарата  $^{119m}\text{Te}$  использовали процедуру анионного обмена.

Мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  измерялись на промышленном спектрометре СМ-2201 при 80 К с поглотителем  $\text{CaSnO}_3$  (поверхностная плотность по олову  $5\text{ мг/см}^2$ ). Спектр с таким поглотителем и источником  $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$  представлял собой одиночную линию с шириной на полувысоте  $G = 0.79(1)\text{ мм/с}$ , которая принималась за аппаратную ширину спектральной линии. Типичные мессбауэровские спектры образцов  $\text{PbX}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  приведены на рис. 2 и 3, а результаты их обработки сведены на рис. 4 и 5.

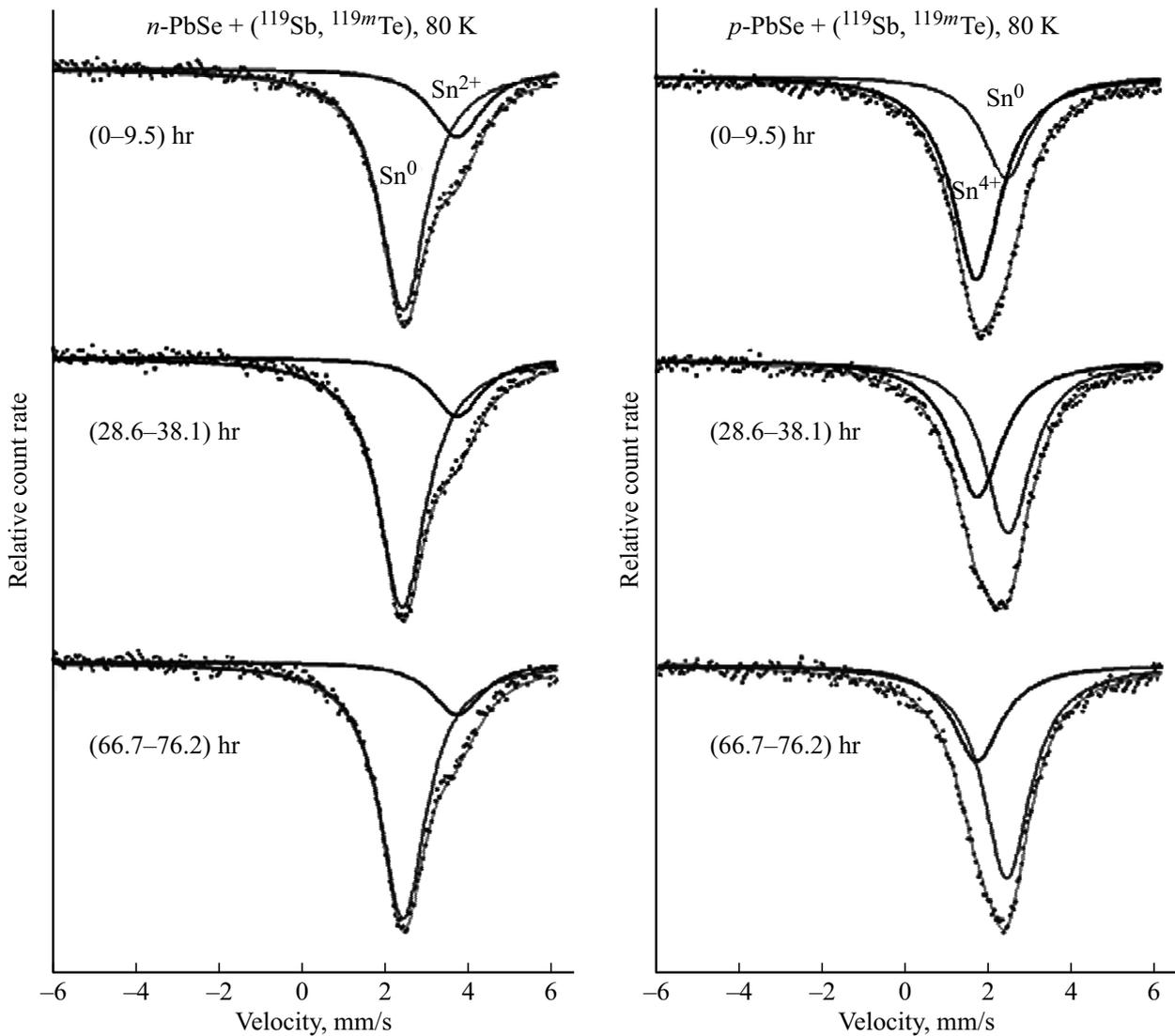
Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  снимались в интервале времен после приготовления мессбауэровского источника  $\Delta t = 0\text{--}9.5, 9.5\text{--}19.0, 19.0\text{--}28.6, 28.6\text{--}38.1, 38.1\text{--}47.6, 47.6\text{--}57.1, 57.1\text{--}55.6$  и  $66.7\text{--}76.2$  ч (за  $t = 0$  взят момент сплавления смеси  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$  с соответствующим халькогенидом свинца).

Очевидно, что в начальный период измерения мессбауэровского спектра образцов  $\text{PbX}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  основной вклад в спектр  $^{119m}\text{Sn}$  дают материнские атомы  $^{119}\text{Sb1}$  (постоянная радиоактивного распада для них  $\lambda_{\text{Sb}} = 5.05 \cdot 10^{-6}\text{ с}^{-1}$ ), тогда как по мере их распада будет возрастать интенсивность спектра от материнских атомов  $^{119}\text{Sb2}$  (они образуются после распада атомов  $^{119m}\text{Te1}$  и для них  $\lambda_{\text{Te}} = 1.7 \cdot 10^{-6}\text{ с}^{-1}$ ).

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Теллурид свинца

Из рис. 2 видно, что экспериментальные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  образцов  $n\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  и  $p\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  представляют собой наложение двух линий. Изомерный сдвиг одной линии со-



**Рис. 3.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  в  $n\text{-PbSe}$  и  $p\text{-PbSe}$ . Спектры снимались при 80 K в интервале времен 0–9.5, 28.6–66.7 и 66.7–76.2 ч после приготовления мессбауэровского источника. Показано положение линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}^0$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ .

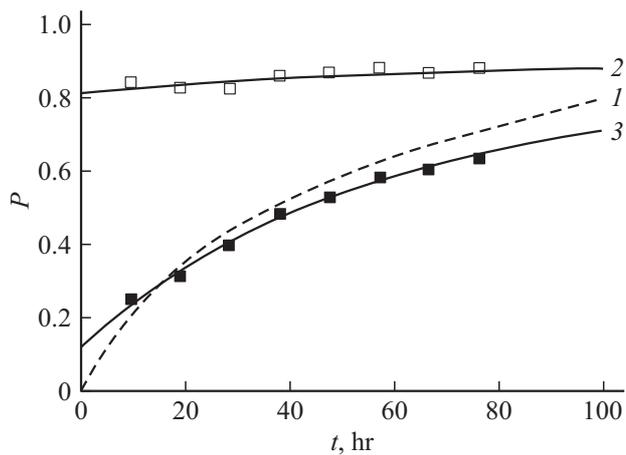
ставляет 2.31(2) мм/с, он близок к изомерным сдвигам мессбауэровских спектров  $^{119}\text{Sn}$  интерметаллических соединений олова и, следовательно, эту линию можно приписать примесным центрам олова с нулевой валентностью  $^{119m}\text{Sn}^0$ , образовавшихся после цепочки распадов  $^{119m}\text{Te}1 \rightarrow ^{119}\text{Sb}2 \rightarrow ^{119m}\text{Sn}$  в узлах теллура (спектр I). Изомерный сдвиг второй линии этого спектра составляет 3.42(2) мм/с, он близок к изомерному сдвигу мессбауэровского спектра  $^{119}\text{Sn}$  соединения  $\text{SnTe}$  и, следовательно, эту линию можно соотнести с двухвалентным примесным центром олова  $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ , образовавшимся после распада атомов  $^{119}\text{Sb}1$  в узлах мышьяка (спектр II). Видно, что для образцов  $p\text{-PbTe}$  интенсивность мессбауэровского спектра  $^{119m}\text{Sn}^0$  в подрешетке теллура возрастает с увеличением времени  $t$ , прошедшего с момента синтеза мессбауэровских источников (это время в дальнейшем будет называться возрастом

источника), тогда как для образцов  $n\text{-PbTe}$  отношение площадей под двумя линиями лишь незначительно изменяется по мере увеличения возраста источников. Отметим, что примесные атомы олова в решетке  $\text{PbTe}$  электрически неактивны и различный характер поведения мессбауэровских спектров примесных атомов олова в дырочных и электронных образцах  $\text{PbTe}$  является неожиданным.

Для количественного описания изменения структуры мессбауэровских спектров  $^{119m}\text{Sn}$  в  $\text{PbTe}$  на рис. 2 нами были рассчитаны зависимости отношения

$$P = SI / (SI + SII) \quad (1)$$

от возраста источников  $t$  (здесь  $SI$  и  $SII$  — площади под нормированными мессбауэровскими спектрами I и II соответственно). При этом распад ядер  $^{119}\text{Sb}1$



**Рис. 4.** Зависимости  $P$  от возраста источников  $n\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  (2) и  $p\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  (3). 1 — расчетная зависимость при отсутствии перемещения атомов  $^{119m}\text{Te1}$  из подрешетки теллура в подрешетку свинца; 2 и 3 — расчетные зависимости для случая перемещения части атомов  $^{119m}\text{Te1}$  из подрешетки теллура в подрешетку свинца, а также учета зависимости распределения электрически активных примесных атомов сурьмы в решетке PbTe от типа проводимости материала. Квадратами показаны экспериментальные значения  $P$ .

описывался соотношением

$$N_{\text{Sb1}} = N_{\text{Sb1}}^0 \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t), \quad (2)$$

а накопление ядер  $^{119}\text{Sb2}$ , образующихся в результате распада атомов  $^{119m}\text{Te1}$ , записывалось в виде

$$N_{\text{Sb2}} = \frac{\lambda_{\text{Sb}}}{\lambda_{\text{Te}} - \lambda_{\text{Sb}}} N_{\text{Sb}}^0 [\exp(-\lambda_{\text{Sb}}t) - \exp(-\lambda_{\text{Te}}t)] + N_{\text{Te}}^0 \exp(-\lambda_{\text{Te}}t), \quad (3)$$

где  $N_{\text{Sb}}^0$ ,  $N_{\text{Te}}^0$  — число атомов  $^{119}\text{Sb1}$  и  $^{119m}\text{Te1}$  в момент времени  $t = 0$ ,  $N_{\text{Sb1}}$ ,  $N_{\text{Sb2}}$  — число атомов  $^{119}\text{Sb1}$  и  $^{119}\text{Sb2}$  в момент времени  $t$ .

Расчитанные зависимости  $P(t)$  для  $n\text{-PbTe}$  и  $p\text{-PbTe}$  вместе с экспериментальными величинами  $P$  приведены на рис. 4. Видно, что если расчет  $P(t)$  ведется в предположении, что в процессе измерения мессбауэровских спектров все атомы  $^{119}\text{Sb1}$  находятся в подрешетке свинца, а все атомы  $^{119m}\text{Te1}$  находятся в подрешетке теллура, то отсутствует согласие расчетных и экспериментальных величин  $P$  (рис. 4, кривая 1).

Для согласования этих величин (см. рис. 4, кривая 2 для образца  $n\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  и кривая 3 для образца  $p\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$ ) необходимо сделать два допущения. Во-первых, следует предположить, что в процессе измерения спектров происходит перемещение 0.11(2) доли атомов  $^{119m}\text{Te1}$  из подрешетки теллура в подрешетку свинца (эта величина получается при экстраполяции экспериментальной зависимости  $P(t)$  на  $t \rightarrow \infty$ ). Это перемещение может происходить за счет

энергии отдачи, получаемой дочерними атомами  $^{119}\text{Sb2}$  при радиоактивном распаде атомов  $^{119m}\text{Te1}$ . Во-вторых, следует учесть, что распределение по подрешеткам электрически активных примесных атомов сурьмы в решетке PbTe должно зависеть от типа проводимости материала и для согласования экспериментальных и расчетных величин  $P$  следует предположить, что в образцах с электронной проводимостью доля атомов сурьмы в подрешетке теллура составляет 0.79(2), а в образцах с дырочной проводимостью она составляет 0.05(2).

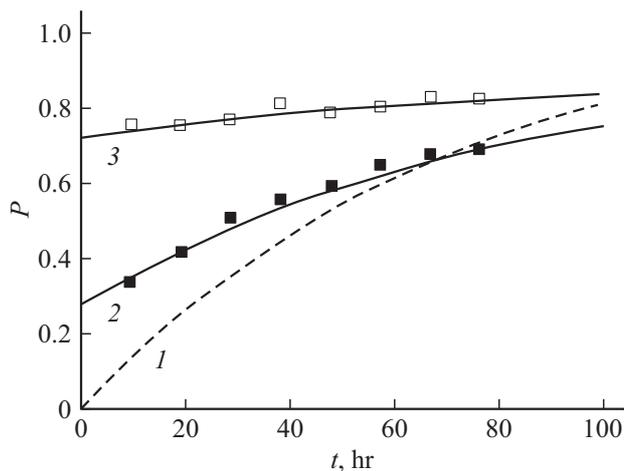
### 3.2. Селенид свинца

Как видно из рис. 3, экспериментальные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  образцов  $n\text{-PbSe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  и  $p\text{-PbSe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  представляют собой наложение двух линий. Изомерный сдвиг одной из линий в обоих спектрах совпадает с изомерным сдвигом спектра I в образцах  $n\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  и  $p\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$ , он равен 2.30(2) мм/с, и этот спектр следует приписать примесным центрам олова  $^{119m}\text{Sn}^0$ , образовавшимся после распада  $^{119m}\text{Te1} \rightarrow ^{119}\text{Sb2} \rightarrow ^{119m}\text{Sn}$  в узлах теллура. Изомерный сдвиг второй линии в спектре образца  $n\text{-PbSe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  близок к изомерному сдвигу спектра II образца  $n\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$ , он равен 3.61(2) мм/с, и эту линию следует приписать центрам олова  $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ , образовавшимся после распада атомов  $^{119}\text{Sb1}$  в узлах свинца. Наконец, изомерный сдвиг второй линии в спектре образца  $p\text{-PbSe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  составляет 1.33 мм/с, он близок к изомерному сдвигу мессбауэровского спектра соединения  $\text{SnSe}_2$ , и эту линию следует приписать центрам четырехвалентного олова  $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ , образовавшимся после распада атомов  $^{119}\text{Sb1}$  в узлах свинца (спектр III). Отметим, что примесные атомы олова в запрещенной зоне селенида свинца образуют энергетические уровни, отвечающие двухэлектронным центрам с отрицательной корреляционной энергией, так что описанные выше центры  $^{119m}\text{Sn}^{2+}$  и  $^{119m}\text{Sn}^{4+}$  отвечают нейтральному и двукратно ионизованному состояниям двухэлектронного центра олова.

Видно, что для образцов  $p\text{-PbSe}$  интенсивность мессбауэровского спектра  $^{119m}\text{Sn}^0$  в подрешетке теллура увеличивается с возраста источников  $t$ , тогда как для образцов  $n\text{-PbSe}$  отношение площадей под двумя линиями лишь незначительно изменяется по мере возрастания  $t$ . Иными словами, наблюдается ситуация, описанная выше для спектров образцов  $n\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  и  $p\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$ . Для количественного описания изменения структуры мессбауэровских спектров  $^{119m}\text{Sn}$  образцов  $n\text{-PbSe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  и  $p\text{-PbSe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$  на рис. 3 нами были рассчитаны зависимости отношения

$$P = \text{SI}/(\text{SI} + \text{SII} + \text{SIII}) \quad (4)$$

от возраста источников (здесь SI, SII, SIII — площади под нормированными мессбауэровскими спектрами I, II



**Рис. 5.** Зависимости  $P$  от возраста источников  $n$ -PbSe: ( $^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te}$ ) (1) и  $p$ -PbSe: ( $^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te}$ ) (2). 1 — расчетная зависимость при отсутствии перемещения атомов  $^{119m}\text{Te1}$  из подрешетки селена в подрешетку свинца; 2 и 3 — расчетные зависимости для случая перемещения части атомов  $^{119m}\text{Te1}$  из подрешетки селена в подрешетку свинца, а также учета зависимости распределения электрически активных примесных атомов сурьмы в решетке PbS от типа проводимости материала. Квадратами показаны экспериментальные значения  $P$ .

и III соответственно). Рассчитанные зависимости  $P(t)$  вместе с экспериментальными величинами  $P$  приведены на рис. 5. Видно, что если расчет  $P$  ведется в предположении отсутствия перемещения атомов  $^{119}\text{Sb1}$  и  $^{119m}\text{Te1}$  в процессе измерения мессбауэровских спектров (рис. 5, кривая 1), то отсутствует согласие расчетных и экспериментальных величин  $P(t)$ . Для согласования этих величин необходимо предположить, что в процессе измерения спектров происходит перемещение 0.30(2) доли атомов  $^{119m}\text{Te1}$  из подрешетки селена в подрешетку свинца (рис. 5, кривая 2 для образца  $n$ -PbSe: ( $^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te}$ ) и кривая 3 для образца  $p$ -PbSe: ( $^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te}$ )).

Отметим, что полученная нами доля смещенных атомов  $^{119m}\text{Te1}$  из подрешетки халькогена в подрешетку мышьяка находится в согласии с данными, полученными авторами работ [2,3] при измерении эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{119m}\text{Sn}$  образцов сульфида свинца, легированных  $^{119m}\text{Te}$ .

#### 4. Заключение

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119m}\text{Sn}$  с материнскими ядрами  $^{119m}\text{Te}$  и  $^{119}\text{Sb}$ , находящимися в состоянии радиоактивного равновесия, показано, что примесные атомы теллура локализируются в анионной подрешетке халькогенидов свинца (PbSe и PbTe), тогда как примесные атомы сурьмы распределяются между анионной и катионной подрешетками. Атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада  $^{119m}\text{Te}$  в анионных подрешетках

PbSe и PbTe, стабилизируются в состоянии с нулевой валентностью  $\text{Sn}^0$ , типичном для интерметаллических соединений олова. Атомы олова, образующиеся после распада  $^{119}\text{Sb}$  в катионной подрешетке PbSe, стабилизируются в виде  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ , являющихся нейтральными и ионизованными состояниями двухэлектронного центра олова с отрицательной корреляционной энергией. Наконец, распад атомов  $^{119}\text{Sb}$  в катионной подрешетке PbTe приводит к стабилизации атомов олова только в двухвалентном состоянии  $\text{Sn}^{2+}$ , что свидетельствует об электрической неактивности олова в PbTe. Промонстрировано смещение части дочерних атомов  $^{119}\text{Sb}$  из положений материнских атомов  $^{119m}\text{Te}$  в результате радиоактивного распада последних.

#### Список литературы

- [1] F. Ambe, S. Ambe. J. Chem. Phys., **73** (5), 2029 (1980).
- [2] В.Ф. Мастеров, С.И. Бондаревский, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТП, **33** (7), 772 (1999).
- [3] N.P. Seregin, P.P. Seregin, S.A. Nemov, A.Y. Yanvareva. J. Phys.: Condens. Matter, **15** (44), 7591 (2003).

Редактор А.Н. Смирнов

#### The structure of Mössbauer spectra of impurity atoms $^{119m}\text{Sn}$ in the lead chalcogenides under conditions of radioactive equilibrium of $^{119m}\text{Te}/^{119}\text{Sb}$ isotopes

E.I. Terukov<sup>1</sup>, A.V. Marchenko<sup>2</sup>, P.P. Seregin<sup>2</sup>, N.N. Zhukov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Herzen State Pedagogical University of Russia

(Herzen University),

191186 St. Petersburg, Russia

**Abstract** This article describes an experiment conducted with using the method of Mössbauer emission spectroscopy with the parent isotopes  $^{119m}\text{Te}$  and  $^{119}\text{Sb}$  in a state of radioactive equilibrium and its results: the localization and valence state of the daughter atoms of  $^{119m}\text{Sn}$  formed from parent atoms  $^{119}\text{Sb}$  and  $^{119m}\text{Te}$  in the cation and anion sites of lead chalcogenides (PbSe and PbTe).