

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

© Е.И. Теруков¹, А.В. Марченко², П.П. Серегин^{2,†}, Н.Н. Жуков²

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

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

[†] 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}Te и ^{119}Sb , находящимися в состоянии радиоактивного равновесия, в одном эксперименте получена информация о месте локализации и валентном состоянии дочерних атомов ^{119m}Sn , образующихся из материнских атомов ^{119}Sb и ^{119m}Te в катионных и анионных узлах халькогенидов свинца (PbSe и 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}Sn с материнскими ядрами ^{119}Sb и ^{119m}Te , когда в исследуемый кристалл вводится радиоактивный материнский изотоп, после распада которого образуется дочерний атом ^{119m}Sn [1–3]. Эмиссионный вариант спектроскопии позволяет исследовать примесные атомы с предельной концентрацией $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Схемы распада материнских атомов ^{119}Sb и ^{119m}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}Te), либо в узлы свинца (материнские атомы ^{119}Sb).

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

В настоящей работе используется метод измерения эмиссионных мессбауэровских спектров для источников на основе халькогенидов свинца, содержащих одновременно материнские изотопы ^{119m}Te и ^{119}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}Te происходит с образованием дочерних радиоактивных ядер ^{119}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}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} см^{-3} . Исходные образцы халькогенидов свинца 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}Te получали по реак-

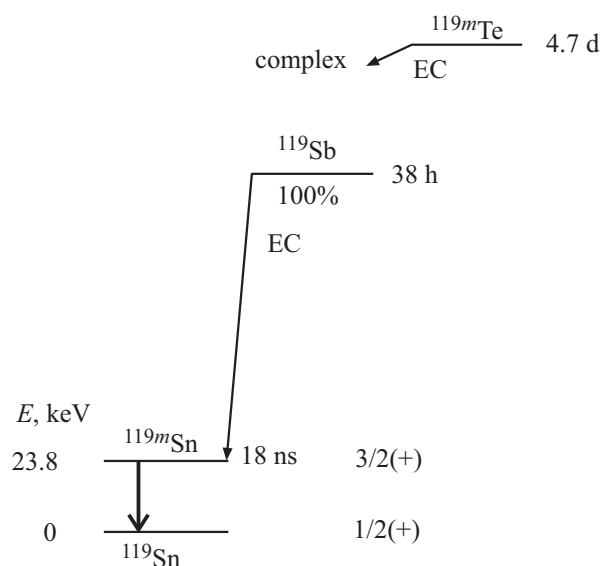


Рис. 1. Схема распада материнских изотопов ^{119m}Te и ^{119}Sb .

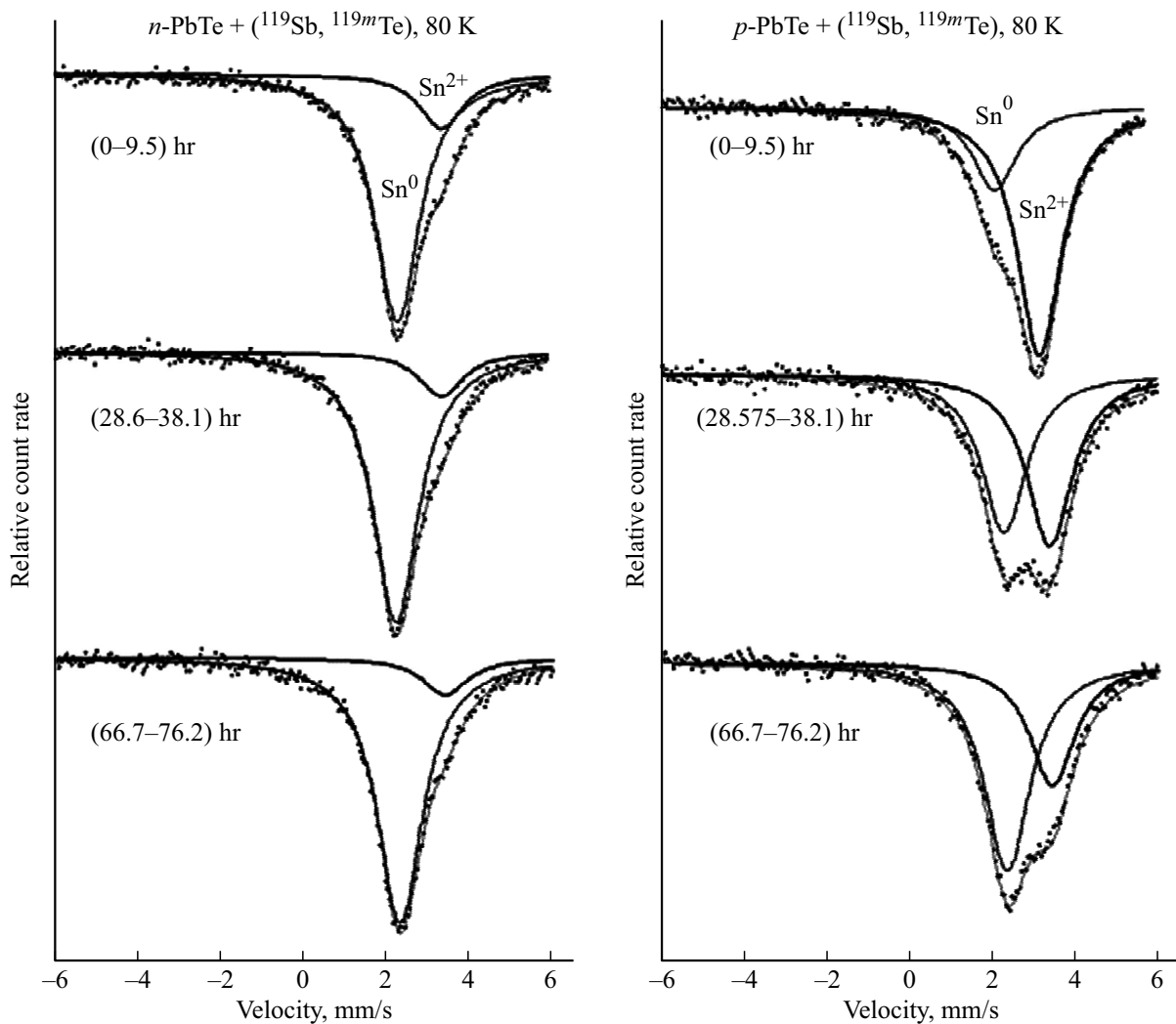


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119m}Sn в $n\text{-PbTe}$ и $p\text{-PbTe}$. Спектры снимались при 80 К в интервале времен 0–9.5, 28.6–66.7 и 66.7–76.2 ч после приготовления мессбауэровского источника. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn^0 и Sn^{2+} .

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

Мессбауэровские спектры ^{119m}Sn измерялись на промышленном спектрометре СМ-2201 при 80 К с поглотителем CaSnO_3 (поверхностная плотность по олову 5 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}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}Sb и ^{119m}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}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}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-

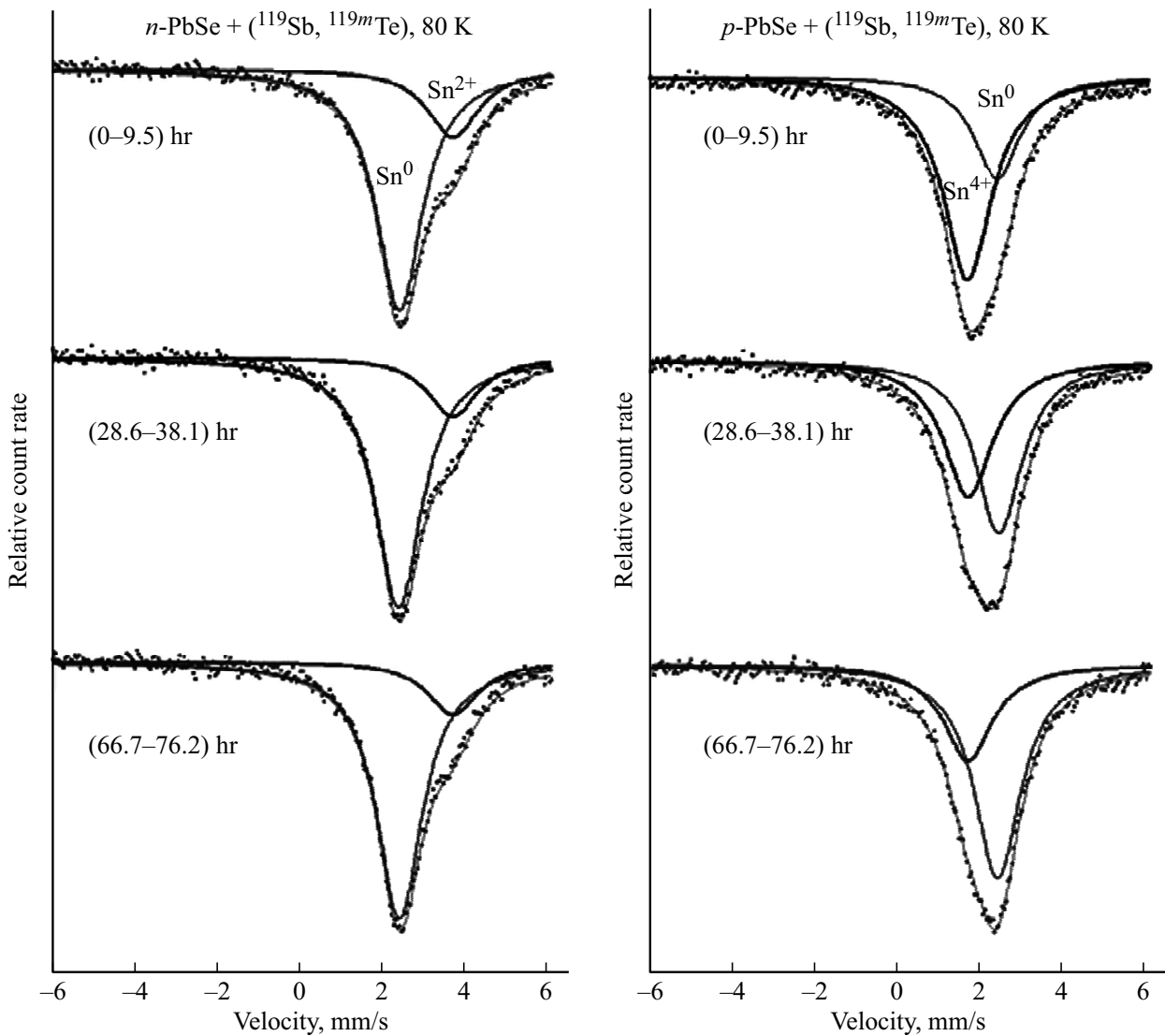


Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119m}Sn в $n\text{-PbSe}$ и $p\text{-PbSe}$. Спектры снимались при 80 К в интервале времен 0–9.5, 28.6–66.7 и 66.7–76.2 ч после приготовления мессбауэровского источника. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn^0 , Sn^{2+} и Sn^{4+} .

ставляет 2.31(2) мм/с, он близок к изомерным сдвигам мессбауэровских спектров ^{119}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}Sn соединения 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 PbTe электрически неактивны и различный характер поведения мессбауэровских спектров примесных атомов олова в дырочных и электронных образцах PbTe является неожиданным.

Для количественного описания изменения структуры мессбауэровских спектров ^{119m}Sn в 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 $^{119}\text{Sb}1$

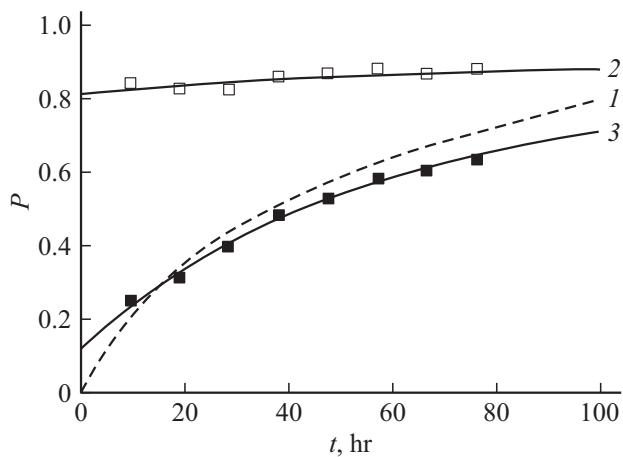


Рис. 4. Зависимости P от возраста источников $n\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$ (2) и $p\text{-PbTe}:(^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te})$ (3). 1 — расчетная зависимость при отсутствии перемещения атомов $^{119m}\text{Te1}$ из подрешетки теллура в подрешетку свинца; 2 и 3 — расчетные 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_{Sb}^0 , N_{Te}^0 — число атомов $^{119}\text{Sb1}$ и $^{119m}\text{Te1}$ в момент времени $t = 0$, N_{Sb1} , N_{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}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 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}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

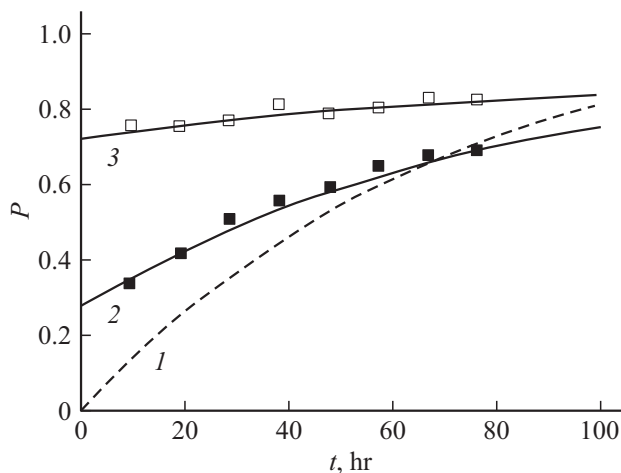


Рис. 5. Зависимости P от возраста источников n -PbSe: ($^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te}$) (1) и p -PbSe: ($^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te}$) (2). 1 — расчетная зависимость при отсутствии перемещения атомов $^{119m}\text{Te1}$ из подрешетки селена в подрешетку свинца; 2 и 3 — расчетные зависимости 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}Sn образцов сульфида свинца, легированных ^{119m}Te .

4. Заключение

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119m}Te и ^{119}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}Te в анионных подрешетках

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

E.I. Terukov¹, A.V. Marchenko², P.P. Seregin², N.N. Zhukov²

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² 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}Te and ^{119}Sb in a state of radioactive equilibrium and its results: the localization and valence state of the daughter atoms of ^{119m}Sn formed from parent atoms ^{119}Sb and ^{119m}Te in the cation and anion sites of lead chalcogenides (PbSe and PbTe).