

Изменение состояния примесных атомов ^{119m}Sn в PbTe в процессе установления радиоактивного равновесия изотопов $^{119m}\text{Te}/^{119}\text{Sb}$

© П.П. Серегин¹, А.В. Марченко¹, Ф.С. Насрединов², А.Б. Жаркой¹

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ppseregin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.
В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.
Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Проведено сравнение параметров эмиссионных мессбауэровских спектров PbTe на дочернем изотопе ^{119m}Sn при использовании различных материнских ядер ^{119m}Sn , ^{119}Sb и ^{119m}Te . Это сравнение позволило идентифицировать примесные атомы олова в обеих подрешетках теллурида свинца. Обнаружено, что отношение концентраций олова в разных подрешетках зависит от времени, прошедшего после приготовления источника.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47554.12

1. Введение

Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{119}Sn с материнским изотопом ^{119m}Sn оказалась эффективным методом исследования состояния примесных атомов олова в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе [1–3]. В частности показано, что примесные атомы олова замещают атомы свинца в теллуриде свинца, и олово является электрически неактивной изовалентной примесью.

В этой связи возникает вопрос о поведении примесных атомов олова, внедренных в анионную подрешетку халькогенидов свинца. В частности, такая ситуация реализуется при использовании эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn с материнскими изотопами ^{119}Sb и ^{119m}Te [2–6]. Настоящая работа посвящена рассмотрению проблем, возникающих при интерпретации эмиссионных мессбауэровских спектров примесных атомов ^{119m}Sn , возникающих после распада материнского изотопа ^{119m}Te в теллуриде свинца. Предварительные результаты опубликованы в работе [7].

2. Методика эксперимента

Изотопы ^{119m}Sn , ^{119}Sb и ^{119m}Te получали по реакциям $^{118}\text{Sn}(n, \gamma)^{119m}\text{Sn}$, $^{120}\text{Sn}(p, 2n)^{119}\text{Sb}$ и $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{119m}\text{Te}$. Для выделения безносительных препаратов ^{119}Sb и ^{119m}Te использовали процедуру анионного обмена.

Мессбауэровские источники были изготовлены путем сплавления образцов теллурида свинца с облученным металлическим изотопом ^{118}Sn , либо с безносительным препаратом ^{119}Sb , либо с безносительным препаратом ^{119m}Te , так что концентрация примесных атомов ^{119m}Sn была $N_{\text{Sn}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а оценочная концентрация примесных атомов ^{119}Sb и ^{119m}Te не превышала 10^{17} см^{-3} .

Распад материнских атомов ^{119m}Sn (конвертированный изомерный переход) и ^{119}Sb (электронный захват) приводит к возникновению непосредственно изотопа ^{119m}Sn (см. рис. 1). Распад материнских атомов ^{119m}Te происходит с образованием промежуточных дочерних радиоактивных ядер ^{119}Sb (см. рис. 1), распад которых приводит к появлению атомов ^{119m}Sn , причем к моменту установления подвижного радиоактивного равновесия образуется смесь из не распавшегося изотопа теллура (обозначим его $^{119m}\text{Te}1$) и образовавшегося изотопа сурьмы (обозначим его $^{119}\text{Sb}1$). Доля атомов $^{119m}\text{Te}1$ в единицах концентрации исходного содержания ^{119m}Te составляет 0.575, а доля атомов $^{119}\text{Sb}1$ составляет 0.195. Именно эта смесь сплавлялась с сульфидом и теллуридом свинца.

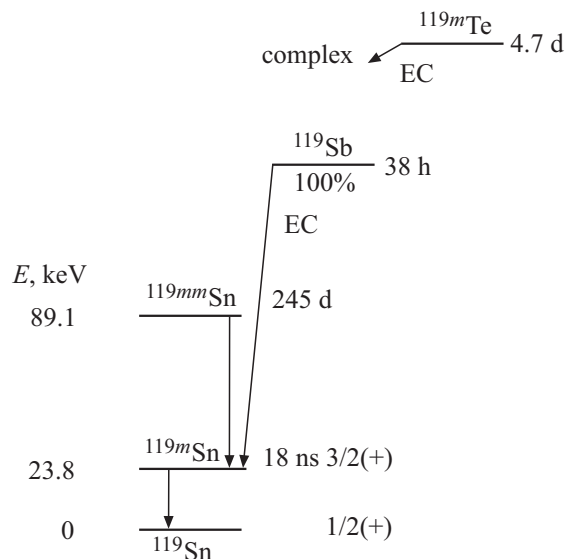


Рис. 1. Схемы распада радиоактивных изотопов ^{119m}Sn , ^{119}Sb и ^{119m}Te .

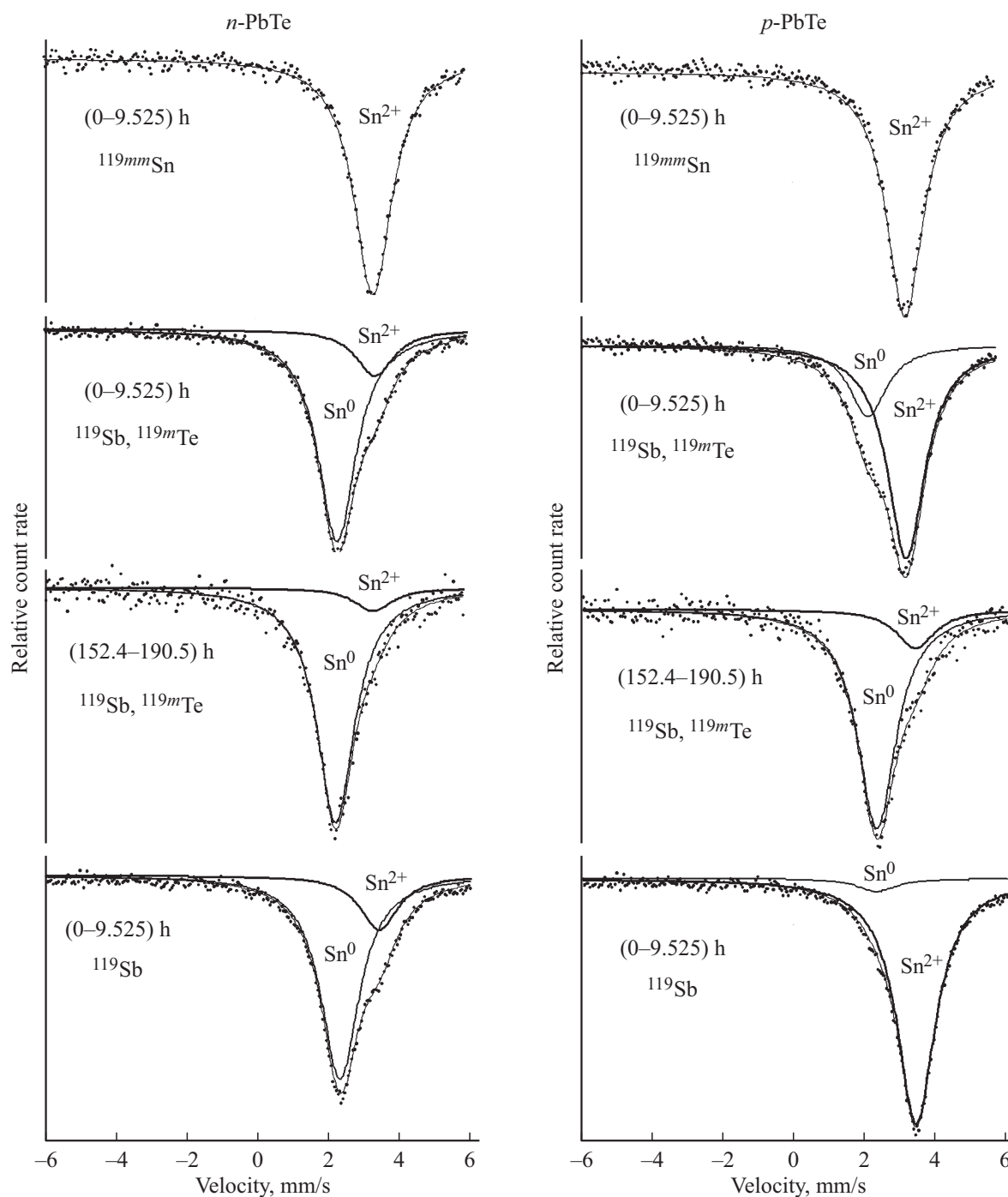


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Sn в $n\text{-PbTe}$ и $p\text{-PbTe}$, образующихся после радиоактивного распада изотопа ^{119m}Sn , смеси изотопов ^{119}Sb , ^{119m}Te и изотопа ^{119}Sb . Спектры были получены при 80 К в интервале времен 0–9.5 и 152.4–190.5 ч после приготовления мессбауэровского источника. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn^0 и Sn^{2+} .

Исходные образцы PbTe были электронного (с избытком свинца, $n \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и дырочного (с избытком халькогена, $p \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) типа проводимости. В случае источников с материнским изотопом ^{119m}Sn исходные образцы дырочного типа проводимости содержали примесь натрия (таллия), причем для концентрации натрия и таллия $N_{\text{Na,П}}$ выдерживалось соотношение $2N_{\text{Na}} > N_{\text{Sn}}$.

Мессбауэровские спектры ^{119m}Sn измерялись на спектрометре СМ-2201 при 80 К с поглотителем CaSnO_3 (поверхностная плотность по олову составляла 5 мг/см^2). Далее изомерные сдвиги приводятся относительно спектра станната кальция. Для каждого источника снималась серия спектров с длительностью набора 9.5 ч в интервале от момента окончания приготовления образцов до 190.5 ч. Типичные мессбауэровские спектры

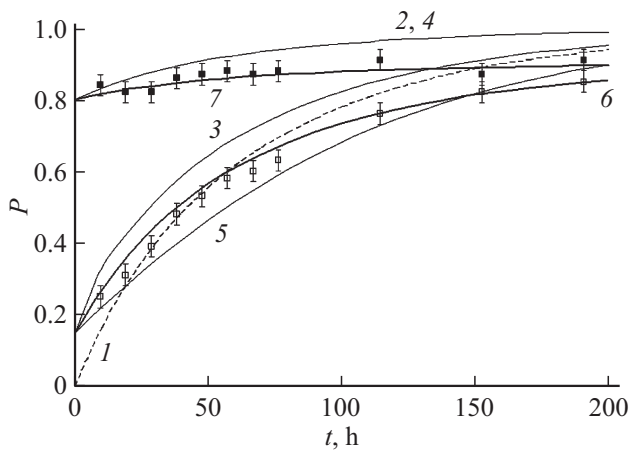


Рис. 3. Зависимости $P = \frac{SI}{SI+SII}$ от возраста источников n -PbTe: (^{119}Sb , ^{119m}Te) и p -PbTe: ($^{119}\text{Sb} + ^{119m}\text{Te}$). Экспериментальные значения показаны черными (данные для n -PbTe) и светлыми (данные для p -PbTe) квадратами. Расчетные зависимости: 1 — полученная в предположении, что все атомы $^{119}\text{Sb}1$ находятся в подрешетке Pb, а все атомы $^{119m}\text{Te}1$ в подрешетке Te; 2 и 3 — полученные с учетом попадания 80% и 15% $^{119}\text{Sb}1$ в подрешетку Pb для n -PbTe и p -PbTe соответственно; 4 и 5 — полученные с учетом $f_{\text{Te}}/f_{\text{Pb}} = 0.5$ для n -PbTe и p -PbTe соответственно; 6 и 7 — полученные с учетом смещения 10% атомов $^{119}\text{Sb}2$ в подрешетку Pb.

приведены на рис. 2, а результаты их обработки сведены на рис. 3.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Эмиссионные мессбауэровские спектры с материнским изотопом ^{119m}Sn несут информацию о валентном и координационном состояниях примесных атомов ^{119m}Sn , образовавшихся после распада атомов ^{119m}Sn . В системе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ существует непрерывный ряд твердых растворов замещения [8] и поэтому следовало ожидать стабилизации примесных атомов ^{119m}Sn в узлах свинца. Спектры n -PbTe и p -PbTe образцов представляют собой одиночные линии с изомерным сдвигом $IS = 3.43(2)$ мм/с (см. рис. 2), причем величина изомерного сдвига не зависит от времени, прошедшего с момента окончания синтеза источника (т.е. не зависит от возраста источника), от типа проводимости образца и близка к изомерному сдвигу мессбауэровского спектра теллурида двухвалентного олова (координационное число олова равно шести и в ближайшем окружении олова находятся атомы теллура). Следовательно, центр $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ изовалентно замещает атомы свинца в решетке PbTe и является электрически неактивной примесью.

Эмиссионные мессбауэровские спектры с материнским изотопом ^{119m}Te несут информацию о состоянии примесных атомов олова ^{119m}Sn , образовавшихся после распада атомов, при этом *a priori* атомы ^{119m}Te

занимают узлы теллура в решетке PbTe. Как видно из рис. 2, мессбауэровские спектры ^{119m}Sn образцов n -PbTe и p -PbTe представляют собой наложение двух линий. Одна линия имеет изомерный сдвиг 2.31(2) мм/с. Этот сдвиг отвечает интерметаллическим соединениям олова (в ближайшем окружении этих центров находятся атомы свинца, и взаимодействие олова с ними приводит к изомерному сдвигу, типичному для металлических сплавов олова) и в соответствии с этим эту линию следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^0$, образовавшихся после цепочки распадов $^{119m}\text{Te}1 \rightarrow ^{119}\text{Sb}2 \rightarrow ^{119m}\text{Sn}$ в узлах теллура (спектр I). Вторая линия имеет изомерный сдвиг 3.42(2) мм/с, она отвечает теллуриду олова и, следовательно, эту линию можно приписать двухвалентным центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ в узлах свинца (спектр II). Для образца с дырочным типом проводимости интенсивность спектра $^{119m}\text{Sn}^0$ в подрешетке теллура возрастает с возрастом источника, тогда как для образца с электронным типом проводимости отношение площадей под двумя линиями лишь незначительно изменяется.

Учитывая то, что примесные атомы олова в теллуриде свинца электрически неактивны, различное поведение мессбауэровских спектров ^{119m}Sn образцов PbTe с дырочным и электронным типом проводимости, легированных материнским изотопом ^{119m}Te , требует объяснения.

Во-первых, для молодых источников основной вклад в спектры ^{119m}Sn дают материнские атомы $^{119}\text{Sb}1$ (постоянная распада $\lambda_{\text{Sb}} = 5.05 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$), и, очевидно, возникает вопрос об электрической активности примесных атомов сурьмы в теллуриде свинца и распределении этих атомов между подрешетками свинца и теллура (известно лишь, что примеси Sb в халькогенидах свинца являются донорами, хотя доля электрически активных атомов существенно меньше единицы [8]). Учитывая то, что энергия отдачи дочерних атомов ^{119m}Sn вследствие процесса электронного захвата в ^{119}Sb и испускания нейтрино не превышает 1.4 эВ, можно ожидать, что радиоактивное превращение не приводит к смещению атомов олова из нормальных узлов кристаллической решетки. Таким образом, параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{119m}Sn с материнским изотопом ^{119}Sb должны отражать валентное (зарядовое) состояние атомов ^{119m}Sn , локализованных в узлах, занятых атомами сурьмы. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Sn в электронном и дырочном теллуриде свинца, легированных материнским изотопом ^{119}Sb , приведены на рис. 1. Спектры представляют собой наложение двух линий, относительная интенсивность которых зависит от типа проводимости материала. Одна из этих линий (она преобладает в образцах с электронным типом проводимости) имеет изомерный сдвиг, характерный для спектра типа I, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^0$ в анионной подрешетке PbTe. Очевидно, что атомы $^{119m}\text{Sn}^0$ образуются из атомов ^{119}Sb , находящихся в анионной подрешетке PbTe. Вторая линия (она преобладает в образцах p -типа) имеет изомерный сдвиг, характерный для спектра II, и ее следует приписать центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$

в катионной подрешетке PbTe. Таким образом, место локализации примесных атомов $^{119}\text{Sb1}$ в решетке PbTe зависит от характера отклонения состава от стехиометрического: в образцах с избытком свинца сурьма локализуется преимущественно в анионной подрешетке, а в образцах с избытком теллура — преимущественно в катионной подрешетке (и играет роль донора). Доля электрически активных атомов сурьмы зависит от распределения сурьмы между подрешетками, но всегда она меньше единицы (это следует из того факта, что даже в образцах с дырочным типом проводимости значительная часть атомов сурьмы оказывается в анионной подрешетке).

Во-вторых, по мере накопления вторичной сурьмы $^{119}\text{Sb2}$, образующейся при распаде $^{119m}\text{Te1}$ ($\lambda_{\text{Te}} = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$), будет возрастать интенсивность спектра от материнских атомов $^{119}\text{Sb2}$, которые локализованы в подрешетке теллура.

В третьих, следует учитывать возможность смещения части дочерних атомов $^{119}\text{Sb2}$ из узлов, занимаемых материнскими атомами ^{119m}Te , за счет эффекта отдачи. Вероятность появления смещенных дочерних атомов при радиоактивном распаде материнских атомов зависит от соотношения энергии отдачи дочернего ядра E_R и пороговой энергии смещения атомов $E_d \sim 25 \text{ эВ}$. Максимальные энергии отдачи для дочернего зонда при распаде $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb}$ оказываются $E_R \sim 24 \text{ эВ}$, что позволяет ожидать в эмиссионных мессбауэровских спектрах ^{119m}Sn образцов PbTe появления линий, отвечающих смещенным примесным атомам.

Для количественного описания изменения структуры мессбауэровских спектров ^{119m}Sn в PbTe были вычислены экспериментальные отношения $P = \frac{SI}{SI+SI\text{I}}$ для различных возрастов источников (здесь SI и SI I — площади под нормированными мессбауэровскими спектрами I и II соответственно).

Площади под спектрами ^{119m}Sn пропорциональны концентрациям N их непосредственного радиоактивного предшественника ^{119}Sb и факторам Мессбауэра f в соответствующих подрешетках $S \sim f \cdot N$. Зависимость концентрации N от времени может быть получена из уравнения баланса:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda_{\text{Sb}}N + \lambda_{\text{Te}}n_{\text{Te}}, \quad (1)$$

где n_{Te} — концентрация ^{119m}Te в той же подрешетке.

Решение этого уравнения имеет вид

$$N = \frac{\lambda_{\text{Te}}}{\lambda_{\text{Sb}} - \lambda_{\text{Te}}} kn_{\text{Te}}^0 [\exp(-\lambda_{\text{Te}}t) - \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t)] + n_{\text{Sb}}^0 \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t), \quad (2)$$

где n_{Te}^0 и n_{Sb}^0 — концентрации атомов ^{119m}Te и ^{119}Sb в начальный момент времени.

Концентрацией n_{Te}^0 в подрешетке Pb можно пренебречь, спектр происходит только от материнских атомов Sb1, а выражение (2) упрощается:

$$N_{\text{Sb in Pb}} = n_{\text{Sb in Pb}}^0 \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t), \quad (3)$$

где $N_{\text{Sb in Te}}$ концентрация атомов Sb1 в узлах Pb.

Подавляющая часть атомов Te1 попадает при синтезе в подрешетку Te, а атомы Sb1 распределяются между обеими подрешетками. Поэтому для подрешетки Te

$$N_{\text{Sb in Te}} = kn_{\text{Te}}^0 [\exp(-\lambda_{\text{Te}}t) - \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t)] + n_{\text{Sb}}^0 \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t), \quad (4)$$

при этом общая концентрация Sb1 определяется как $n_{\text{Sb}}^0 - n_{\text{Sb in Pb}}^0 + n_{\text{Sb in Te}}^0$.

Отношение площадей под нормированными спектрами описывается соотношением

$$P = \frac{kn_{\text{Te}}^0 \{ [\exp(-\lambda_{\text{Te}}t) - \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t)] + n_{\text{Sb in Te}}^0 \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t) \} \cdot f_{\text{Te}}}{kn_{\text{Te}}^0 \{ [\exp(-\lambda_{\text{Te}}t) - \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t)] + n_{\text{Sb in Te}}^e \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t) \} \cdot f_{\text{Te}} + n_{\text{Sb in Pb}}^0 \exp(-\lambda_{\text{Sb}}t) \cdot f_{\text{Pb}}}. \quad (5)$$

Соотношение (5) позволяет с помощью экстраполяции графиков на рис. 3 получить значения $n_{\text{Sb in Te}}^0 f_{\text{Te}} / (n_{\text{Sb in Te}}^0 + n_{\text{Sb in Pb}}^0 f_{\text{Pb}})$, равные 0.15 для p -PbTe и 0.8 для n -PbTe. Если не учитывать различие в факторах Мессбауэра в узлах теллура f_{Te} и в узлах свинца f_{Pb} , что, видимо, справедливо при 80 K, то эти величины показывают долю Sb1, попавшую при синтезе в подрешетку Te. В n -PbTe (избыток Pb, вакансии Te) Sb1 с вероятностью около 80% заполняет узлы Te, в то время как в p -PbTe большая часть Sb оказывается в узлах Pb.

Зависимости $P(t)$ для электронного и дырочного PbTe, рассчитанные по формуле (5) с полученным выше распределением Sb1 по подрешеткам и с учетом $n_{\text{Te}}^0/n_{\text{Sb}}^0 = 2.949$, вместе с экспериментальными величинами P приведены на рис. 3. Кривая 1, рассчитанная в предположении, что все атомы $^{119}\text{Sb1}$ находятся в подрешетке свинца, а все атомы $^{119m}\text{Te1}$ в подрешетке теллура, существенно отклоняется от экспериментальных величин как для p -PbTe, так и в особенности для n -PbTe. Если учесть обсужденное выше попадание части $^{119}\text{Sb1}$ в подрешетку Te, то рассчитанные зависимости $P(t)$ удовлетворительно описывают экспериментальные данные для малого возраста источников, но дают завышенные значения для спектров, измеренных через значительное время после приготовления источников (кривые 2 и 3). Причиной такого расхождения могут быть, во-первых, меньшее значение фактора Мессбауэра f_{Te} для узлов Te по сравнению с узлами Pb (f_{Pb}), а, во-вторых, смещение части атомов $^{119}\text{Sb2}$ подрешетки теллура в подрешетку свинца. Такое перемещение может происходить за счет энергии отдачи, получаемой дочерними атомами $^{119}\text{Sb2}$ при радиоактивном распаде материнских атомов $^{119m}\text{Te1}$.

Кривые 4 и 5 на рис. 3 показывают $P(t)$, рассчитанные для p - и n -PbTe в предположении $f_{\text{Te}}/f_{\text{Pb}} = 0.5$. Для образца с дырочным типом проводимости это предположение заметно улучшает согласие с экспериментом, но практически не меняет вида $P(t)$ для образца с электронным типом проводимости. Следовательно, различие факторов Мессбауэра не может объяснить пониженные значения $P(t)$ для спектров источников с большим возрастом.

Кривые 6 и 7 на рис. 3 показывают $P(t)$, рассчитанные для p - и n -PbTe в предположении, что доля 0.1 от общего числа атомов ^{119}Sb оказывается смещенной в подрешетку свинца. Для обоих образцов наблюдается удовлетворительное согласие с измеренными значениями P .

4. Заключение

Проведено сравнение состояния примесных атомов олова, введенных в катионные и анионные узла решетки теллурида свинца путем его легирования долгоживущими радиоактивными материнскими изотопами ^{119m}Sn и ^{119m}Te . Показано, что в случае материнского изотопа ^{119m}Sn дочерние атомы ^{119m}Sn стабилизируются в катионной подрешетке в виде ионов Sn^{2+} , тогда как в случае материнского изотопа ^{119m}Te дочерние атомы стабилизируются в катионной (в виде центров Sn^{2+}) и анионной (в виде центров Sn^0) подрешетках, причем соотношение концентраций олова в разных подрешетках зависит как от времени, прошедшего после приготовления источника, так и от типа проводимости исходного теллурида свинца.

Список литературы

- [1] F.S. Nasredinov, L.V. Prokofieva, P.P. Seregin, S.V. Zarubo, A.V. Ermolaev, A.N. Kurmantaev. *Phys. Status Solidi B*, **130**, 727 (1985).
- [2] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.П. Серегин. *ФТП*, **37**, 1414 (2003).
- [3] А.В. Марченко, Е.И. Теруков, П.П. Серегин, А.Н. Раснюк, В.С. Киселев. *ФТП*, **50**, 893 (2016).
- [4] F. Ambe, S. Ambe. *J. Chem. Phys.*, **75**, 2463 (1981).
- [5] N.P. Seregin, P.P. Seregin, S.A. Nemov, A.Yu. Yanvareva. *J. Phys: Condens. Matter*, **15**, 7591 (2003).
- [6] Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, А.В. Зайцева, М.Ю. Кожокар, П.П. Серегин. *ФТП*, **45**, 437 (2011).
- [7] Е.И. Теруков, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Н.Н. Жуков. *ФТП*, **52**, 560 (2018).
- [8] О.А. Александрова, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. *Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение* (СПб., Технолит, 2008).

Редактор А.Н. Смирнов

Evolution on the ^{119m}Sn impurity atoms state in PbTe under establishing radioactive equilibrium of $^{119m}\text{Te}/^{119}\text{Sb}$ isotopes

P.P. Seregin¹, A.V. Marchenko¹, F.S. Nasredinov², A.B. Zharkoy²

¹ Herzen State Pedagogical University of Russia (Herzen University),
191186 St. Petersburg, Russia

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Information on the valence and coordination states of the daughter ^{119m}Sn atoms arising from the parent ^{119}Sb and ^{119m}Te atoms at the cation and anion sites of lead telluride has been obtained by the emission Mössbauer spectroscopy method with the parent ^{119m}Te isotope being in a mobile radioactive equilibrium with its daughter ^{119}Sb isotope. It is shown that the relative amount of arising tin atoms in different valence and coordination states depends on the time after preparation of Mössbauer sources.