

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

© Э.С. Хужакулов[¶]

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 γ -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/см². 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/см² по изотопу ^{119}Sn . Путем экстраполяции 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_{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

[¶] 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}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}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

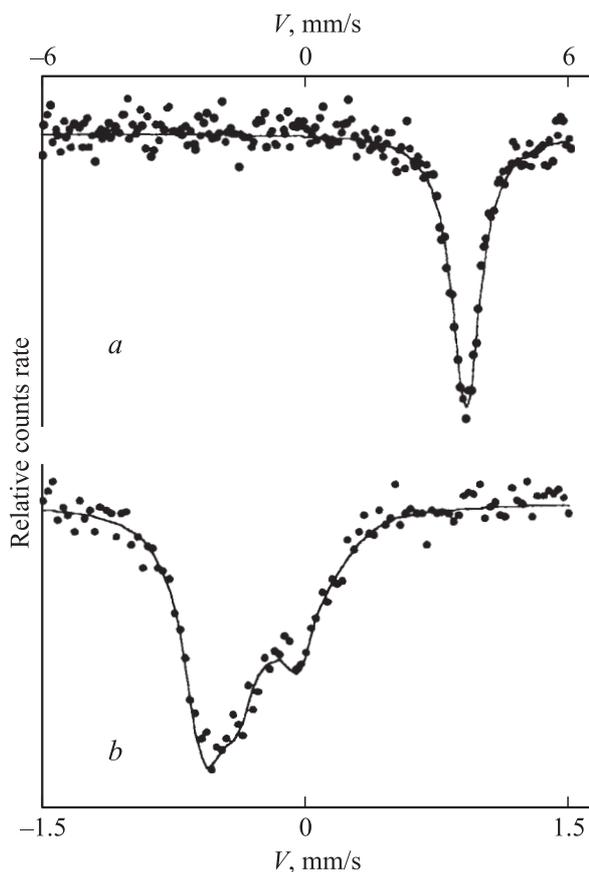


Рис. 1. Типичные мессбауэровские спектры ^{119}Sn (а) и $^{83}\text{Se} (^{83}\text{Kr})$ (б) для твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Se}$ при 300 К.

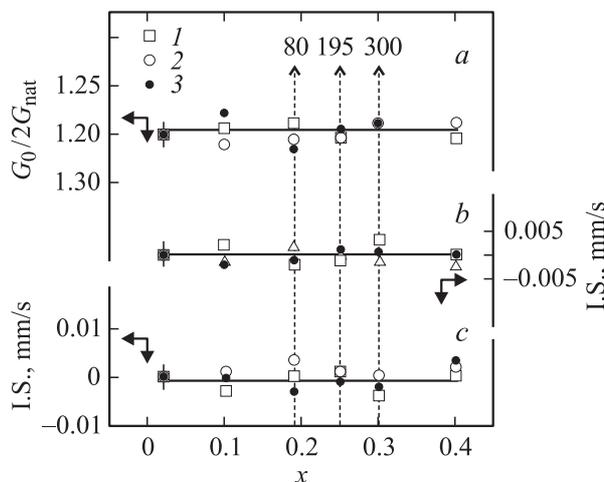


Рис. 2. а — зависимость ширины линии G_0 (в единицах удвоенной естественной ширины $2G_{\text{nat}}$) в экспериментальных спектрах ^{119}Sn от состава твердого раствора; б — зависимость изомерного сдвига I.S. экспериментальных спектров $^{83}\text{Se} (^{83}\text{Kr})$ (относительно спектра $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}$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

мультиплета $G_{\text{exp}} = 0.260(4)$ мм/с. Здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{83}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 (б) 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}Kr в анионных узлах решетки не претерпевает заметных изменений при переходе через бесщелевое состояние. Следует отметить, что ядерные параметры зонда ^{83}Kr особо благоприятны для экспериментального определения изменений электронной плотности [7].

Таким образом, следует заключить, что мессбауэровская спектроскопия на изотопах ^{119}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.