

УДК 621.315.592

Нецентральные атомы в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ по данным мессбауэровской спектроскопии

© J. Bland*, M.F. Thomas*, B.A. Вирченко, B.C. Кузьмин, Т.М. Ткаченко[†]

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Республика Белоруссия

* Department of Physics, Oliver Lodge Laboratory, University of Liverpool, Oxford Street Liverpool 69 7ZE England

(Получена 28 апреля 2000 г. Принята к печати 24 мая 2000 г.)

Проведены мессбауэровские исследования на ^{119}Sn полупроводников PbTeSnSe и GeSnTe в интервале температур 5–240 К. Анализ температурной зависимости квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров образцов в цикле охлаждение–нагревание подтвердил наличие нецентральных атомов в полупроводниках.

1. Краткий обзор литературы

Нецентральный атом — это атом в кристаллической решетке, способный при изменении температуры сдвигаться из одного регулярного положения в другое. Теоретически он моделируется атомом, находящимся в двухъямном асимметричном потенциале, в отличие от обычного атома, располагающегося в одноямном потенциале [1,2]. Нецентральность атома проявляется в температурных аномалиях свойств кристалла, например термосопротивления, теплоемкости [3–5]. Эти аномалии обнаружены и к настоящему времени хорошо изучены в щелочно-галогидных кристаллах [6] и в оксидных материалах [7,8]. Интерес к такого рода исследованиям обусловлен способностью нецентральных атомов в небольших количествах либо инициировать, либо подавлять фазовые переходы во всем кристалле [9,10]. Недавно признаки нецентральности были обнаружены для некоторых атомов и в полупроводниковых материалах [11–16].

До 90-х годов известные исследования нецентральных атомов касались малых атомов, замещающих более крупные в кристаллической решетке. Однако в работах [17–19] показано, что и большие атомы Pb и Sn также обнаруживают нецентральное поведение в решетке полупроводников $A^{IV}B^{VI}$. Практический интерес к таким полупроводникам обусловлен наличием в них сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Идентификация нецентральности атомов олова в PbTeSnSe и GeSnTe [19] представляет особый интерес с точки зрения мессбауэровской (ядерной гамма-резонансной, ЯГР) спектроскопии, так как позволяет провести прямой мессбауэровский эксперимент на изотопе ^{119}Sn . Влияние нецентральной примеси на физические интегральные характеристики сложных систем трудно выделить из-за множества других маскирующих эффектов, и в этой связи эффект Мессбауэра обладает преимуществами перед другими методами исследований. Метод известен как один из важнейших мето-

дов структурных исследований, особо чувствительный к локальному упорядочению атомов и его изменениям [20,21]. Поэтому мессбауэровский метод вполне может конкурировать с рентгеновской спектроскопией поглощения (EXAFS — метод), которая также используется для исследования нецентрального поведения атомов [11–13,17–19].

Проведенные в [22] мессбауэровские исследования в системах PbTeSnSe и GeSnTe ставили своей целью поиск концентрационных изменений ЯГР параметров при комнатной температуре. В [23] обнаружен рост величины квадрупольного расщепления (КР) в системе PbSnTe с понижением температуры от комнатной до температуры жидкого азота.

Ранее [24] была предпринята попытка применить метод эффекта Мессбауэра на ^{57}Fe для выявления нецентрального поведения апексного атома кислорода в YBaCuO -керамике. Однако определение КР в этой системе было связано с большими трудностями из-за наличия четырех перекрывающихся дублетов в спектре ЯГР на железе.

Таким образом, с момента обнаружения нецентральности атомов в 1965 г. есть устойчивый интерес к проблеме, обусловленный сильным влиянием нецентральных атомов на физические свойства кристалла.

Цель данного исследования — получить экспериментальное доказательство нецентрального поведения атомов Pb, Sn, Ge в PbTeSnSe и GeSnTe с помощью ранее не применявшегося в таких исследованиях метода эффекта Мессбауэра на ^{119}Sn .

2. Образцы, эксперимент

Для исследования температурного поведения нецентральных атомов были выбраны твердые растворы полупроводников $A^{IV}B^{VI}$: $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnSe})_x$, $x = 0.2$, $x = 0.8$ и $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $x = 0.2$ и $x = 0.8$, так как для различных составов на основе этих систем были идентифицированы 3 сорта нецентральных атомов [17,18].

[†] FAX: 284 08 88

E-mail: lttt@ifftp.bas-net.by

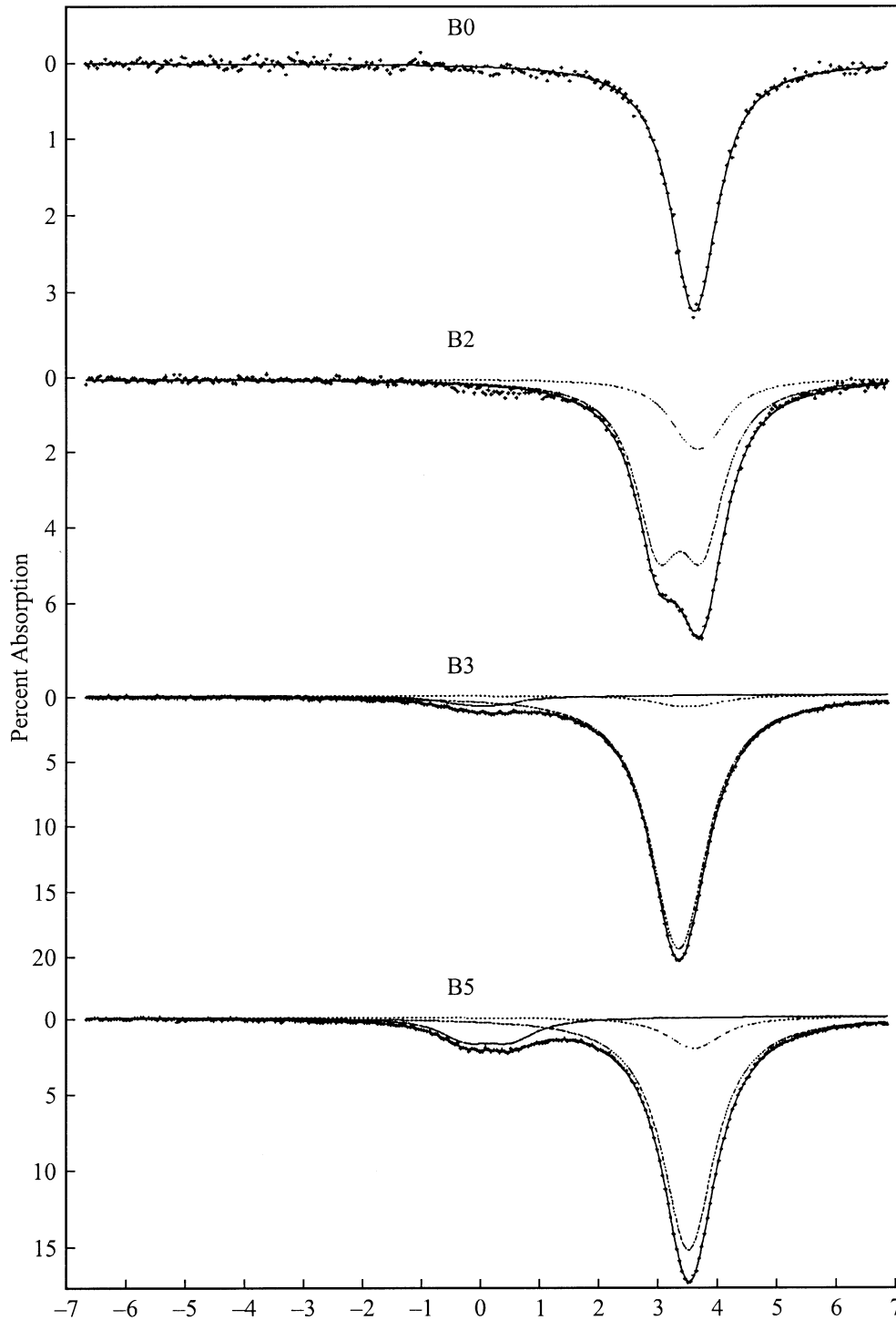


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов 1, 2, 3 и 4 при 200 К. *B0* — 3 переменных, $\chi^2 = 0.94$; *B2* — 6 переменных, $\chi^2 = 1.28$; *B3* — 9 переменных, $\chi^2 = 1.07$; *B5* — 9 переменных, $\chi^2 = 1.11$.

Исследованы образцы следующих составов: образец 1 $\text{Pb}_{0.8}\text{Te}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Se}_{0.2}$ имеет низкотемпературный фазовый переход, в то же время содержание 20% олова позволяет считать атомы олова нецентральными [17,18]. В образце $\text{Pb}_{0.2}\text{Te}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Se}_{0.8}$ (образец 2) нецентральными являются атомы свинца [17,18]. В $\text{Ge}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$

(образец 3) нецентральными являются атомы олова [19], а в $\text{Ge}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ (образец 4) это атомы германия [14–16].

Поликристаллические образцы получены методом прямого сплавления исходных компонентов, взятых в рассчитанных для получения нужного состава количествах. За сплавлением следовал 120-часовой отжиг с

целью гомогенизации раствора. Образцы медленно охлаждали до комнатной температуры. Часть олова в составе каждого образца замещена изотопом ^{119}Sn . Фазовый анализ, проведенный для каждого образца, показал, что образец 1 при комнатной температуре имеет кубическую структуру типа NaCl, образец 2 представляет собой смесь кубической и орторомбической фаз, структура образца 3 соответствует ромбоэдрической и образца 4 — кубической структуре типа NaCl.

Мессбауэровский эксперимент выполнен в Oliver Lodge Laboratory университета г. Ливерпуля, Великобритания. Эксперимент проведен в обычной геометрии прохождения в режиме постоянных ускорений. Источником мессбауэровского гамма-излучения служил $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. Паспортная ширина линии стандартного поглотителя толщиной $0.4 \text{ мг } ^{119}\text{Sn}/\text{см}^2$ составляла 0.92 мм/с . Толщина каждого мессбауэровского образца не превышала допустимой для работы в приближении "тонкого" поглотителя [21]. Для каждого образца температурные измерения проведены в циклах охлаждение–нагревание с шагом 20 К в области температур $240\text{--}5 \text{ К}$. Экспериментальные спектры обработаны с использованием программ FfitA и FCFCORE-3.

3. Результаты

Полученные при 200 К мессбауэровские спектры всех образцов приведены на рис. 1.

В спектрах образца 1 для всех температур в области измерений присутствует только один подспектр, соответствующий кубической структуре со статистическим распределением атомов олова по подрешетке Sn–Pb. Ширина линии составляет 0.90 мм/с . Изомерный сдвиг (ИС) спектра составляет 3.6 мм/с относительно CaSnO_3 . Для этого образца тщательно изучалась зависимость величины ИС от T (см. табл. 1). Очевидно, что небольшое увеличение изомерного сдвига по мере снижения температуры возникает за счет квадратичного эффекта

Таблица 1. Изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления спектров ^{119}Sn полупроводника $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ в циклах нагревание–охлаждение

$T, \text{ К}$	Охлаждение		Нагревание	
	ИС, мм/с	КР, мм/с	ИС, мм/с	КР, мм/с
200	3.61	0.17	3.61	0.16
180	3.62	0.20	3.63	0.22
160	3.64	0.20	3.65	0.24
140	3.64	0.21	3.66	0.23
120	3.65	0.22	3.66	0.27
100	3.65	0.26	3.66	0.28
80	3.66	0.29	3.68	0.31
60	3.67	0.36	3.67	0.33
40	3.68	0.37	3.68	0.38
20	3.68	0.38	3.68	0.40
5	3.69	0.40	3.69	0.40

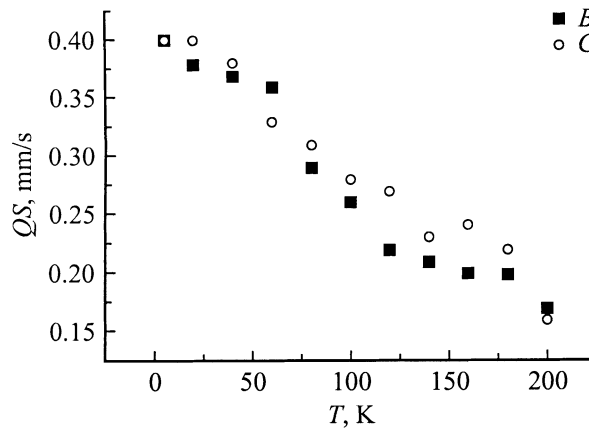


Рис. 2. Температурная зависимость величины квадрупольного расщепления на Sn для образца 1. (B — охлаждение, C — нагревание).

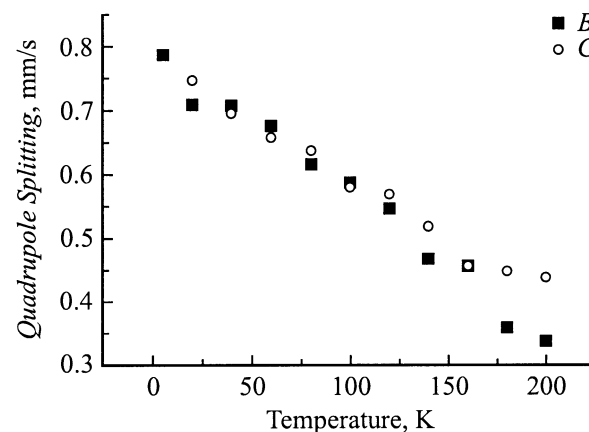


Рис. 3. Температурная зависимость величины квадрупольного расщепления на Sn для образца 2. (B — охлаждение, C — нагревание).

Доплера. Теоретическое значение этой величины для олова составляет $3.5 \cdot 10^4 \text{ мм/с} \cdot \text{К}$ [21], что соответствует экспериментально наблюдаемому изменению. В цикле охлаждение–нагревание образца можно говорить о небольшом "запаздывании" значений ИС при нагревании по сравнению с охлаждением, однако эти различия незначительны. Значения КР в цикле охлаждение–нагревание также приведены в табл. 1. Зависимость $\text{КР}(T)$ аномальна (см. рис. 2).

Спектры образца 2 состоят из двух подспектров по всей температурной области измерений. Один из подспектров 2(1) соответствует орторомбической (ИС = 3.4 мм/с относительно CaSnO_3), второй 2(2) — кубической структурным фазам (ИС составляет 3.6 мм/с). Подспектр, соответствующий орторомбической фазе, имеет величину КР, относительно слабо зависящую от температуры (см. табл. 2). Изменение КР второго подспектра (кубическая фаза) с температурой выра-

Таблица 2. Квадрупольное расщепление на ^{119}Sn (охлаждение и нагревание) спектров образцов 2, 3, 4

T, К	2(1)		2(2)		3		4	
	КР, мм/с		КР, мм/с		КР, мм/с		КР, мм/с	
	Охлаждение	Нагрев	Охлаждение	Нагрев	Охлаждение	Нагрев	Охлаждение	Нагрев
240							0	0
220							0	0
200	0.74	0.77	0.34	0.44	0	0.26	0	0.1
180	0.73	0.78	0.36	0.45	0.21	0.28	0	0.19
160	0.76	0.76	0.46	0.46	0.23	0.30	0.19	0.20
140	0.74	0.77	0.47	0.52	0.27	0.37	0.25	0.29
0	0.76	0.78	0.55	0.57	0.35	0.36	0.38	0.33
100	0.76	0.79	0.59	0.58	0.47		0.41	0.35
80	0.77	0.79	0.62	0.64		0.42	0.40	0.41
60	0.79	0.79	0.68	0.66	0.46	0.47	0.43	
40	0.79	0.80	0.71	0.70	0.47	0.47		
20	0.80	0.80	0.71	0.75	0.50	0.50		
5	0.81		0.79		0.50			

жено сильнее (рис. 3). Ширина линий в подспектрах считалась равной 1.06 мм/с, уширение сверх этой величины независимо от вызывающей его причины отнесено к КР.

В спектрах образцов 3 и 4 наблюдается слабоинтенсивный подспектр с ИС ≈ 0 мм/с и КР = 0.75 ± 0.05 мм/с. О наличии такого подспектра в полупроводнике в [22] не сообщалось. Такие величины ИС и КР характерны для четырехвалентного олова, находящегося в искаженном октаэдре. Возможно, появление этого подспектра связано с окислением образца. Возможно, однако, что в полупроводнике GeSnTe олово входит не только в подрешетку германия, где ближайшими соседями олова являются атомы теллура, но и в подрешетку теллура, где первую координационную сферу атомов олова формируют атомы олова и германия, статистически распределенные по узлам подрешетки.

Второй подспектр слабой интенсивности в спектрах образцов 3 и 4 при 200 К имеет ИС = 3.45 ± 0.05 мм/с. КР этого подспектра растет при понижении температуры от КР = 0 при $T = 240$ К до 1.50 мм/с при 5 К. Этот малоинтенсивный подспектр с растущим КР может быть связан с неким структурным фазовым переходом при низких температурах. Так, известно [19], что в системе PbTe при давлении 50 Кбар происходит переход от структуры типа NaCl к структуре типа GeS. При этом локальная координация атомов свинца изменяется от 6 до 3 + 3 и объем элементарной ячейки значительно уменьшается. Аналогичное явление обнаружено и для атомов олова в GeTe. В нашем случае можно предположить подобный переход в системе GeSnTe при понижении температуры. Такие перемены в локальном окружении олова могут привести к росту градиента электрического поля на олове и наблюдаемой величины КР. Не следует исключать также особенностей обработки спектров и уширения на крыльях спектра, связанного с возможным увеличением числа различных атомных

расстояний между атомами в первой координационной сфере. Это число растет при понижении температуры, если считать фактом нецентральные смещения атомов олова.

Величина ИС второго слабоинтенсивного подспектра практически совпадает с ИС наиболее интенсивного подспектра, соответствующего основной ромбоэдрической фазе в образце 3 и основной кубической фазе в образце 4. Зависимость величины КР от температуры для основных подспектров в спектрах образцов 3 и 4 приведена на рис. 4 и 5.

При повышении температуры нецентральные атомы подвергаются смещению из положения равновесия в кристаллической решетке полупроводника. Смещения атомов изменяют локальное окружение резонансных атомов. В модели точечных зарядов один ближайший к резонансному атому олова атом создает на нем градиент электрического поля (ГЭП), пропорциональный $1/R^3$, где R — расстояние между этими атомами. ГЭП на атоме олова есть векторная сумма ГЭП, создаваемых всеми соседними атомами из первой координационной сферы. Для величины ГЭП влияние более удаленных координационных сфер становится незначительным из-за такой дистанционной зависимости. В то же время малейшие изменения величин R в ближайшем окружении существенно изменяют ГЭП на олове. ГЭП пропорционален величине КР, наблюдаемой в эксперименте. В теоретическом предположении двухъямного потенциала температурная зависимость нецентрального смещения атома из положения равновесия имеет гистерезисную форму [4]. Поэтому следует ожидать и аномальной зависимости величины КР от температуры в циклах охлаждения–нагревание. В образцах 1 и 3 нецентральное смещение совершает сам мессбауэровский атом олова, в 2 и 4 — атомы Pb и Ge, что также влияет на локальное поле на резонансных атомах олова.

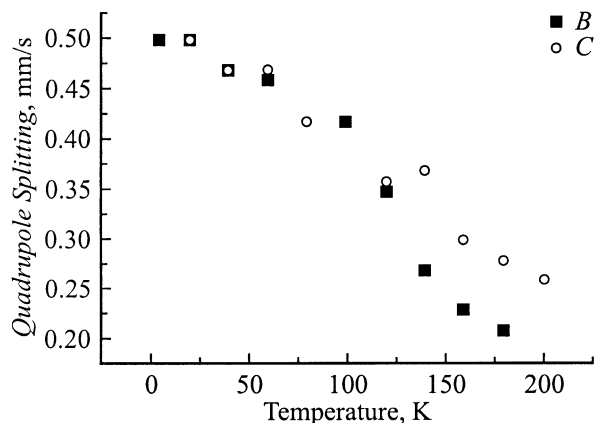


Рис. 4. Температурная зависимость величины квадрупольного расщепления на Sn для образца 3. (B — охлаждение, C — нагревание).

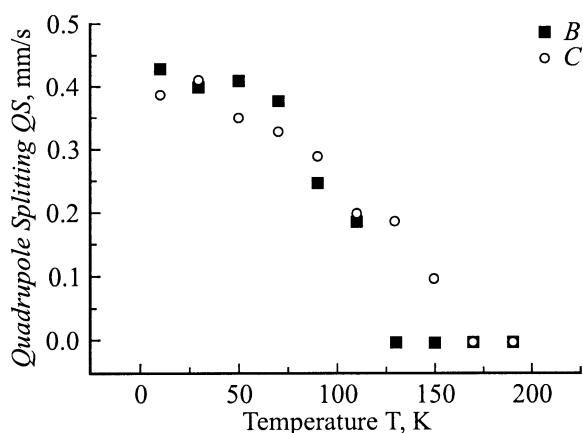


Рис. 5. Температурная зависимость величины квадрупольного расщепления на Sn для образца 4. (B — охлаждение, C — нагревание).

В образце 2 нецентральные атомы свинца не являются ближайшими к олову. Кроме того Sn–Pb располагаются по двум структурно-неэквивалентным позициям в кубической и орторомбической решетках, что дает два подспектра в мессбауэровском спектре олова. Поэтому влияние нецентральных смещений атомов свинца на КР на ^{119}Sn выражено слабо (рис. 3). Для образца 3 атомы олова распределяются как минимум по трем структурно-неэквивалентным позициям, что также сильно маскирует эффект (см. рис. 4).

Известно, что высокой симметрии окружения резонансного атома отвечает очень малая величина КР. Поэтому для образца 1, в котором атомы олова находятся только в кубической подрешетке Pb–Sn, КР при температурах около 200 К, величина КР мала. Даже небольшие изменения в межатомных расстояниях при изменении температуры существенно искажают симметрию окружения атомов олова, что четко отражается на величинах КР. Гистерезисная форма $\text{КР}(T)$ в

цикле охлаждение–нагревание образца просматривается довольно четко. Аналогичная ситуация реализуется для образца 4 (рис. 5), где нецентральные атомы германия являются ближайшими соседями атомов олова и решетка также кубическая. В цикле охлаждение–нагревание этого образца также имеет место аномальная температурная зависимость $\text{КР}(T)$.

4. Заключение

Методом мессбауэровской спектроскопии на олове получено прямое экспериментальное доказательство нецентральности атомов в полупроводниках $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnSe})_x$ $x = 0.2$, $x = 0.8$ и $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $x = 0.2$ и $x = 0.8$. Температурная зависимость величины квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра в этих системах в цикле охлаждение–нагревание носит аномальный характер. В $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Ge}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ эта зависимость имеет четкую гистерезисную форму, что является доказательством в пользу нецентральности атомов Sn и Ge в этих полупроводниках.

Список литературы

- [1] А.М. Стоунхэм. *Теория дефектов в твердых телах* (М., Мир, 1978) т. 2, с. 357.
- [2] А.П. Сайко, В.Е. Гусаков, В.С. Кузьмин. ДАН Б, **37**, 93 (1993).
- [3] А.П. Сайко, В.Е. Гусаков, В.С. Кузьмин. Письма ЖЭТФ, **56**, 425 (1992).
- [4] А.П. Сайко, В.Е. Гусаков, В.С. Кузьмин. Письма ЖЭТФ, **57**, 108 (1993).
- [5] A.P. Saiko, V.E. Gusakov, V.S. Kuz'min. Physica C, **235-240**, 1239 (1994).
- [6] V. Naraynamurti, R.O. Pohl. Rev. Mod. Phys., **42**, 677 (1970).
- [7] Y. Yacoby, S. Jast. Sol. St. Commun., **15**, 715 (1974).
- [8] Y. Yacoby, W.B. Holzapfel, D. Bauerle. Sol. St. Commun., **23**, 94 (1977).
- [9] Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук. ЖЭТФ, **79**, 94 (1980).
- [10] Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук. УФН, **146**, 459 (1985).
- [11] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya. J. of Alloys and Compounds, **203**, 51 (1994).
- [12] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро. Изв. РАН, сер. физ., **60**, 46 (1996).
- [13] А.И. Лебедев, И.А. Случинская. ФТТ, **34**, 1491 (1992).
- [14] Q.T. Islam, V.A. Bunker. Phys. Rev. Lett., **59**, 2701 (1987).
- [15] V.A. Bunker, Q.T. Islam, W.F. Pong. Physica B, **158**, 578 (1989).
- [16] V.A. Bunker, Z. Wang, Q.T. Islam. Ferroelectrics, **120**, 23 (1991).
- [17] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya. Ferroelectrics, **143**, 91 (1993).
- [18] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya. Ferroelectrics, **157**, 275 (1994).
- [19] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро. Письма ЖЭТФ, **63**, 601 (1996).
- [20] G. Schatz, A. Weidinger, J.A. Gardner. *Nuclear Condensed Matter Physics* (Nuclear Methods Applications) (N. Y., John Wiley & Sons Chichester, 1996).

- [21] В.И. Гольданский. *Химические применения мессбауэровской спектроскопии* (М., Мир, 1970).
- [22] D. Baltrunas. *Phys. St. Sol. (b)*, **204**, 811 (1997).
- [23] И.Н. Николаев, В.П. Потапов, А.П. Шотов, Е.Е. Юркевич. *Письма ЖЭТФ*, **25**, 185 (1977).
- [24] V.A. Virchenko, V.S. Kuz'min, T.M. Tkachenko, A.V. Shablovskii. *JMMM*, **183**, 78 (1998).

Редактор В.В. Чалдышев

Off-center atoms in $A^{IV}B^{VI}$ semiconductors by Mössbauer spectroscopy

J. Bland*, M.F. Thomas*, V.A. Virchenko,
V.S. Kuz'min, T.M. Tkachenko

Institute of Solids State and Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

* Department of Physics, Oliver Lodge Laboratory,
The University of Liverpool.
69 7ZE Liverpool, UK

Abstract PbTeSnSe and GeSnTe semiconductors of different compositions have been studied by Mössbauer spectroscopy at ^{119}Sn in the temperature range 5–240 K. It was shown that the quadrupole splitting of Mössbauer spectra at ^{119}Sn during the cooling–heating cycle has a hysteretic form. The occurrence of the anomaly indicates the uncentered displacements of some atoms with the temperature change. It characterizes the off-center behaviour of the atoms.