

УДК 621.315.592

Д.І. Балтрунас<sup>1</sup>, Д.М. Заячук<sup>2</sup>, В.І. Микитюк<sup>3</sup>, Є.О. Полигач<sup>2</sup>  
**Дослідження дефектної структури кристалів  
Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te:Gd методом мессбауерівської спектроскопії  
на ядрах <sup>119</sup>Sn**

<sup>1</sup>Інститут фізики АН Литви, 2600 Вільнюс, Литва

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська Політехніка", 79013, Львів, Україна

<sup>3</sup>Чернівецький національний університет, 58012, Чернівці, Україна

В діапазоні складів  $x$  від 0,07 до 1,0 при кімнатній температурі проведені експериментальні дослідження мессбауерівських спектрів ядер <sup>119</sup>Sn в кристалах твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, вирощених із розплаву методом Бріджмена і легованих в процесі росту домішкою гадолінію. Встановлено характер залежності параметрів мессбауерівських спектрів від складу кристалів і типу їх провідності. На основі аналізу одержаних даних зроблено висновок, що використання домішки гадолінію у процесі вирощування кристалів телуридів свинцю і олова приводить до зниження сумарної концентрації точкових дефектів кристалічної ґратки.

**Ключові слова:** телуриди свинцю і олова, монокристали, домішки, дефекти, ефект Мессбауера, гадоліній.

*Стаття постуила до редакції 18.05.2001; прийнята до друку 17.10.2001*

## I. Вступ

Тривалий час тверді розчини халькогенідів свинцю і олова вважаються одними із найперспективніших матеріалів для створення різних електронних пристроїв, які продовжують сьогодні привертати увагу дослідників. Досягнуто значних успіхів у створенні на їх основі лазерних випромінювачів і фотоприймачів середнього та дальнього ІЧ діапазонів [1,2]. Однією із основних проблем, які доводиться вирішувати при створенні такого роду пристроїв на базі кристалів A<sup>4</sup>B<sup>6</sup>, залишається проблема власних дефектів. В матеріалах, що розглядаються, ця система досить складна, і керувати нею дуже непросто.

Значну надію на можливість принципово просунути вперед у розв'язанні проблеми

керування власними дефектами і поліпшення якості кристалів A<sup>4</sup>B<sup>6</sup> дають результати останніх досліджень впливу домішок рідкісноземельних елементів (РЗЕ) на властивості досліджуваних кристалів [3-5]. Питання про механізми такого впливу, який приводить до суттєвого поліпшення структурних і оптичних властивостей кристалів, залишається, по суті, відкритим.

У даній роботі зроблена спроба знайти пояснення впливу домішок РЗЕ на властивості A<sup>4</sup>B<sup>6</sup> за допомогою мессбауерівської спектроскопії кристалів досліджуваних матеріалів на ядрах <sup>119</sup>Sn. Така постановка задачі базується на експериментально встановленому факті існування певних кореляцій між параметрами мессбауерівських спектрів

ядер  $^{119}\text{Sn}$  і напівпровідниковими характеристиками SnTe [6,7]. Тому можна очікувати існування певних кореляцій і у випадку твердих розчинів на основі SnTe, і з їх допомогою постаратися знайти певні відповіді на поставлені запитання. Результати такого роду досліджень, виконаних на кристалах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , легованих домішкою Gd, представлені в даній роботі.

## II. Методика експерименту

Досліджувались нелеговані та леговані Gd монокристали  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , вирощені методом Бріджмена із шихти номінальних складів  $x=0,07; 0,2; 0,3$  і  $1,0$ . Реальний склад зразків визначали за допомогою електронно-зондового мікроаналізу на аналізаторі "Samebaх". Домішка Gd вводилася у кристали з розплаву в якості надстехіометричного додатку.

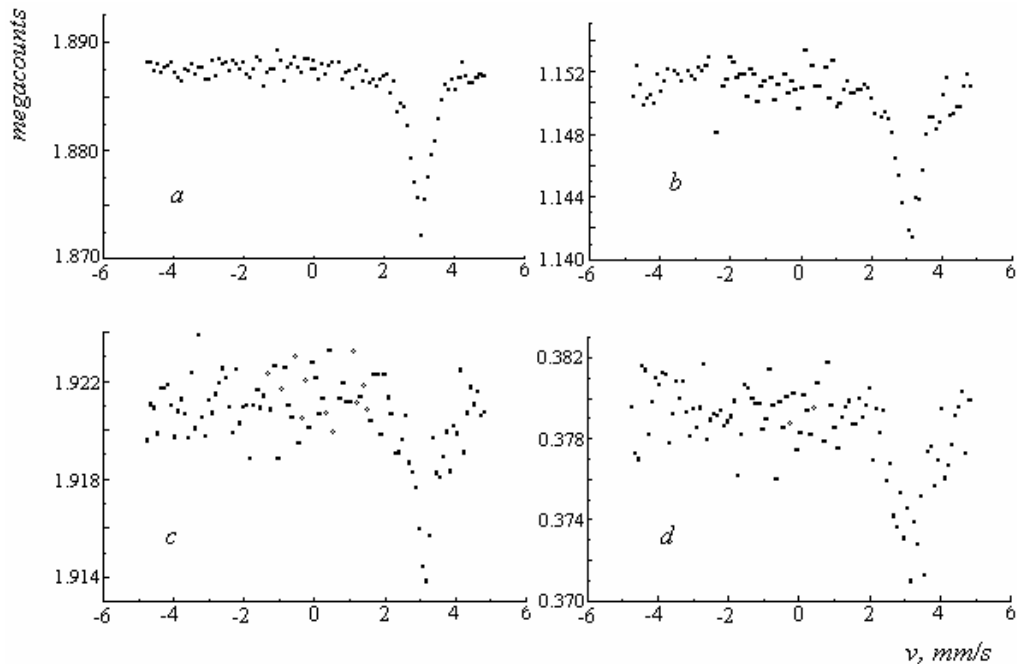
Зразки для мессбауерівських досліджень розтирали в порошок і осаджували на алюмінієву фольгу в спиртовому розчині клею ВФ-2. Товщина поглиначів становила  $5 \text{ г/см}^2$  по натуральному олову. Джерелом  $\gamma$ -квантів слугував  $\text{CaSnO}_3$ . І джерело, і поглинач знаходилися при кімнатній

температурі. Величину ефекту  $\alpha$ , ізомерного зсуву  $\delta$  і ширину ліній  $\Gamma$  визначали з допомогою ЕОМ за методом найменших квадратів. Площу  $S$  під кривою спектра, пропорційну ймовірності ефекту Мессбауера, розраховували за формулою:

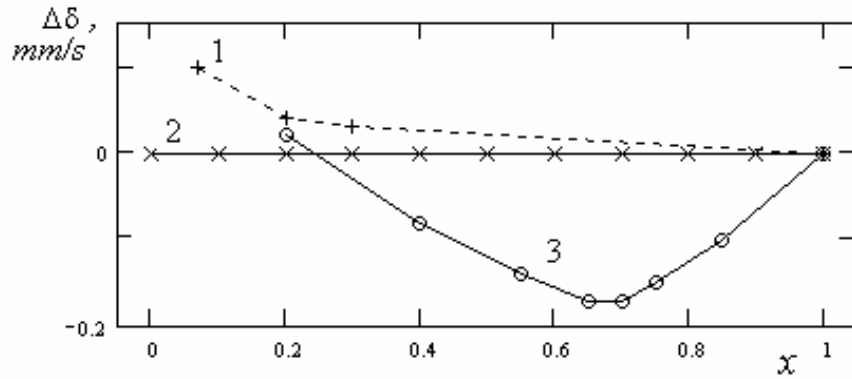
$$S = \pi\alpha\Gamma / 2$$

## III. Експериментальні результати і їх обговорення

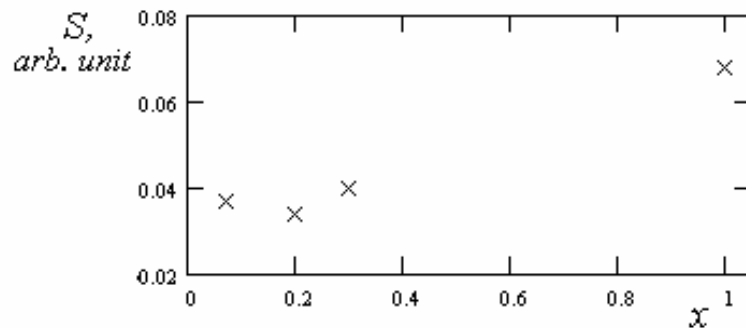
Типові мессбауерівські спектри ядер  $^{119}\text{Sn}$  досліджуваних кристалів наведені на рис. 1. Як видно, незалежно від складу твердих розчинів і наявності в них легуючої домішки вони являють собою одиночні нерозширені лінії. Це значить, що у досліджуваних зразках іони Sn займають еквівалентні позиції в кристалічній ґратці. Всі параметри спектрів –  $\delta$ ,  $S$ ,  $\Gamma$  – залежать від складу твердого розчину, а ширина спектральної лінії, крім того, ще і від типу провідності кристала. При цьому в межах легованих зливків, коли в залежності від координати має місце інверсія типу провідності з електронної на діркову, ширина мессбауерівської лінії  $^{119}\text{Sn}$  зменшується у напрямку від початку до кінця зливку, а площа під нею має



**Рис. 1.** Типові мессбауерівські спектри  $^{119}\text{Sn}$  в кристалах діркової (a, c) та електронної (b, d) провідності, вирощених із легованої гадолінієм шихти  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  номінального складу  $x=0,3$  (a, b) і  $0,07$  (c, d). Джерело –  $\text{CaSnO}_3$  при кімнатній температурі.



**Рис. 2.** Зміна ізомерного зсуву  $\delta$  (відносно  $SnTe$ ) в системі  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  в залежності від  $x$ . 1 – наші дані, 2 – дані роботи [9], 3 – дані роботи [8]. Експериментальні дані відносяться до кімнатної температури.



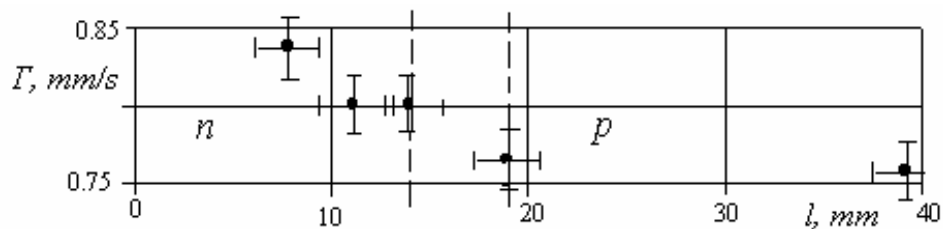
**Рис. 3.** Залежність площі  $S$  під кривою месбауерівського спектру  $^{119}Sn$  від  $x$  для твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ .

тенденцію до зростання. Зміни  $\delta$  вздовж злиwkів не перевищують похибки його експериментального визначення. Зазначені особливості поведінки месбауерівських спектрів досліджуваних кристалів ілюструють дані рис. 2-4.

На рис. 2 показана залежність ізомерного зсуву  $\delta$  від складу досліджуваних твердих розчинів. Тут же для порівняння приведені дані робіт [8,9].

Проведені нами дослідження не підтверджують даних роботи [9] про незалежність  $\delta$  від складу  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ . Ми не

спостерігали також і змін  $\delta$  від  $x$  немонотонного характеру, про які повідомлялося в [8]. Згідно наших даних, при збільшенні процентного вмісту олова у складі твердого розчину  $Pb_{1-x}Sn_xTe$   $\delta$  монотонно зменшується від значення  $\delta=(3,55\pm 0,01)$  мм/с для  $x=0,07$  до  $\delta=(3,45\pm 0,01)$  мм/с для  $x=1,0$ . Такий результат є логічним з тієї точки зору, що заміна атомів свинцю на атоми олова зменшує іонність зв'язку в твердому розчині  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ . А оскільки хімічні зв'язки олова із своїми сусідами формуються за рахунок



**Рис. 4.** Розподіл вздовж легованого гадолінієм зливку  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , вирощеного із шихти номінального складу  $x=0,3$ , ширини лінії  $\Gamma$  месбауерівського спектра  $^{119}Sn$ .

$5p^2$  електронів, то зменшення іонності зв'язку і повинно приводити до зменшення ізомерного зсуву, що і спостерігається на експерименті.

Зростання площі під кривими мессбауерівських спектрів  $^{119}\text{Sn}$  із ростом  $x$  (рис. 3) зумовлене відповідним зростанням сили хімічного зв'язку іонів олова з найближчими сусідами. Про останнє свідчать хоча б відомі дані про залежність температури Дебая від складу  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  [8].

Найбільш цікавими з точки зору досліджуваної проблеми системи власних дефектів у кристалах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  і її трансформації під впливом домішки гадолінію є зміни ширини мессбауерівської лінії  $^{119}\text{Sn}$  по довжині легованих зливків (рис. 4). Як видно, основні зміни  $\Gamma$  припадають на область кристалічного зливку електронного типу провідності, в якій, до того ж, розподілена і практично вся легуюча домішка. В області діркової провідності зміни  $\Gamma$  зникаюче малі і не перевищують експериментальної похибки її визначення.

Відомо, що ширина мессбауерівської лінії визначається симетрією локального оточення мессбауерівського атома і збільшується при її зниженні. Виходячи з цього та даних рис. 4, можна стверджувати, що локальна симетрія частини іонів  $^{119}\text{Sn}$  в початковій області зливку (із електронним типом провідності), яка містить гадоліній, є нижчою від аналогічної характеристики для таких же іонів в кінцевій частині зливку діркової провідності, практично вільній від домішки.

В багатих оловом кристалах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  домішка Gd перебуває в стані  $\text{Gd}^{3+}$  [10], тобто є однократно зарядженою відносно основного стану іонів металічної підґратки матриці кристалів, які вона заміщує. Вакансія телуру, яка є основним джерелом вільних електронів у досліджуваних матеріалах, являється двозарядженим донором з нульовою енергією іонізації. Тому вона є двократно зарядженою відносно основного стану Te в матриці кристала  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . Таким чином, наявність вакансій Te, рівно як і наявність іонів  $\text{Gd}^{3+}$ , може призводити до появи градієнта

електричного поля на мессбауерівських ядрах Sn а відтак і до зниження симетрії їх локального оточення нижче кубічної, особливо коли вони розташовані в околі іонів  $^{119}\text{Sn}$ . Вплив цих факторів разом чи окремо повинен, таким чином, викликати уширення мессбауерівської лінії олова.

Для виокремлення можливих внесків  $\text{Gd}^{3+}$  та  $\text{V}_{\text{Te}}$  в уширення мессбауерівських ліній  $^{119}\text{Sn}$  були досліджені початкова та кінцева ділянки зливку SnTe, легованого гадолінієм в процесі росту. Як відомо, SnTe ніколи не володіє електронним типом провідності. Тому легко отримати кристали SnTe із достатнім вмістом легуючої домішки, які при цьому є р-типу провідності, тобто кристалів, в яких домінуючим типом дефектів будуть вакансії металу.

#### IV. Висновки

Дослідження показали, що параметри мессбауерівських спектрів як початкової ділянки зливку SnTe, де концентрація Gd є дуже високою, так і кінцевої, де Gd не фіксується електронно-зондовим аналізатором, є практично однаковими. А це дозволяє стверджувати, що уширення мессбауерівських ліній, що супроводжує інверсію типу провідності на електронну при легуванні кристалів  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  гадолінієм, обумовлене не домішкою, а саме вакансіями Te, які стають домінуючим типом дефектів при такій інверсії.

Крім того, дослідження показали також, що величина  $\Gamma=0,79$  мм/с для кристалів SnTe, вирощених під впливом домішки Gd, значно менша, ніж відповідна величина 0,90 мм/с для звичайного SnTe [11] Вона також є меншою і від  $\Gamma=0,84$  мм/с для SnTe, підданому довготривалому відпалу [7], що, як відомо, знижує концентрацію точкових дефектів в кристалах. Із цієї сукупності даних можна зробити висновок, що використання Gd при вирощенні кристалів досліджуваних матеріалів із розплав приводить до значного зниження концентрації точкових дефектів у кристалах в порівнянні із аналогами, вирощеними без використання такої домішки. Таке

твердження повністю узгоджується із висновками про високу якість кінцевих ділянок злиwkів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , вирощених із шихти з домішкою Gd, отриманими на основі досліджень структурних та оптичних параметрів досліджуваних матеріалів [3-5].

- [1] H. Prier. Recent Advances in Lead-Chalcogenide Diode Lasers // *Appl. Phys.*, **20**, pp. 187-206 (1979).
- [2] Н.Н. Берченко, А.В. Войцеховский, И.И. Ижнин, А.В. Матвиенко, Ю.В. Медведёв. Сверхрешетки и структуры с квантовыми ямами на основе соединений  $A^4B^6$  // *Зарубежная электронная техника*, **3**(334), сс. 58-93 (1989).
- [3] D.M. Zayachuk, E.L. Matulenis, V.I. Mikityuk. The behaviour of Gd in lead and tin tellurides and its effect on their physical properties. *J. Cryst. Growth* **121**, pp. 235-239 (1992).
- [4] D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, P.M. Starik. High quality  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  crystals grown from melts containing rare earths *Mater. Sci. Engineering*, **12**, pp.241-243 (1992).
- [5] В.И. Микитюк, Д.М. Заячук, П.М. Старик, В.И. Гарасим, В.П. Краснодарский. Влияние примеси гадолиния на параметры кристаллов  $A^4B^6$ , выращиваемых из расплава // *Неорганические Материалы*, **31**, сс.1315-1319 (1995).
- [6] D. Baltrunas, S. Motiejunas, E.I. Rogacheva. Effect of the deviation from stoichiometry on the Mossbauer parameters of SnTe // *Phys. Stat. Sol.(a)*, **97**, pp. K131-K133 (1986).
- [7] S. Motiejunas, D. Baltrunas, N. Geciauskaite, K. Makariunas. Correlation between the Mossbauer and semiconductor parameters of tin telluride // *Phys. Stat. Sol.(b)* **154**, pp.341-345 (1989).
- [8] И.Н. Николаев, А.П. Шотов, А.Ф. Волков, В.П. Марьин “Смягчение” фононного спектра в полупроводниках системы  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  при переходе в безщелевое состояние // *Письма в ЖЭТФ*, **21**, сс.144-147 (1975).
- [9] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин. Локальная симметрия решеток  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  в области безщелевого состояния // *ФТТ*, **38**, сс.2973-2977 (1996).
- [10] D.M. Zayachuk, R.D. Ivanchuk, V.I. Kempnyk, V.I. Mikityuk. Magnetic susceptibility and charge states of the Gd-impurity in  $Pb_{1-x}Sn_xTe<Gd>$  crystals. // *Acta Phys. Polon.* **90**, pp.985-988 (1996).
- [11] Д.И. Балтрунас, С.В. Мотеюнас, П.М. Старик, В.И. Микитюк. Исследование систем SnSe-PbTe с помощью месбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{119}Sn$  // *Изв. АН СССР, Неорганические материалы*, **20**, сс.1312-1314 (1984).

D. Baltrunas<sup>1</sup>, D.M. Zayachuk<sup>2</sup>, V.I. Mikityuk<sup>3</sup>, Ye.O. Polyhach<sup>2</sup>

### Investigations of the $Pb_{1-x}Sn_xTe:Gd$ Crystal Defect Structure by Means of $^{119}Sn$ Mossbauer Spectroscopy

<sup>1</sup>*Institute of Physics, 2600 Vilnius, Lithuania*

<sup>2</sup>*Lviv Polytechnic National University, 79013 Lviv, Ukraine*

<sup>3</sup>*Chernivtsy National University, 58012 Chernivtsy, Ukraine*

Solid solutions of  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  crystals grown from the melt by Bridgman method and doped while growth process have been investigated by means of  $^{119}Sn$  Mössbauer spectroscopy for composition region  $0.07 \leq x \leq 1.0$  at room temperature conditions. Both composition and conductivity type dependencies for Mössbauer spectra observed have been determined. On the basis of results obtained the conclusion was drawn that using Gd impurity while growth lead and tin telluride crystals leads to decrease general point defect concentration in crystalline lattice.