

ЗСУВ НАЙТА  $^{119}\text{Sn}$  у  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  і  $\text{SnTe}$ 

Досліджено залежність зсуву Найта ядер  $^{119}\text{Sn}$  від концентрації дірок у порошкових зразках  $\text{SnTe}$  і  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  при  $T=77\text{K}$ . Характер концентраційної залежності зсуву Найта у  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  і  $\text{SnTe}$  відображає генезис зонної структури сполук  $A^4B^6$ . Поява асиметричної форми ліній ЯМР в області концентрацій носіїв  $p \leq 1,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  і  $T \leq 77\text{K}$  обумовлена спотворенням кубічної структури у сегнетоелектричній фазі  $\text{SnTe}$ . Симетричне розширення резонансної лінії ЯМР і відхилення її форми від гаусової при  $p \geq 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  пов'язується з псевдодипольною взаємодією ядер олова.

The carrier concentration dependence of the  $^{119}\text{Sn}$  Knight shift has been measured in p-type powder  $\text{SnTe}$  and  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  samples. The character of indicated dependence has reflected the genesis of the band structure in  $A^4B^6$  compounds. The appearance of asymmetric form of NMR lines in the carrier concentration range  $p \leq 1,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  at  $T \leq 77\text{K}$  is caused by cubic structure distortion in the ferroelectric phase of  $\text{SnTe}$  crystal. The symmetric broadening of resonance lines and deviation of their form from gaussian one at  $p \geq 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  is associated with pseudo-dipole interaction of Sn nuclei.

**Попередні дослідження**

Детально ЯМР у  $\text{SnTe}$  у широкому діапазоні концентрацій дірок і при наявності магнітної домішки досліджувалося у недавніх роботах [1,2]. Надтонке поле на домішкових іонах, що виникає за рахунок вільних носіїв у  $\text{PbTe}$  і  $\text{SnTe}$  досліджувалося за допомогою ЕПР в роботах [3,4]. Вивчення ЯМР у  $\text{SnTe}$  становить інтерес з наступних причин. З точки зору моделі зонної структури Дімока [5] хвильові функції носіїв струму у  $\text{PbTe}$  і  $\text{SnTe}$  валентної зони повинні мати протилежну симетрію. Дірки валентної зони  $\text{PbTe}$  мають s-компоненту у вузлах  $\text{Pb}$ , тому контактна взаємодія ядер з носіями струму приводить до значних зсувів Найта (ЗН) для  $^{207}\text{Pb}$  навіть при типових значеннях концентрації дірок ( $2 \div 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) [6]. Тоді відповідно до інверсійної моделі можна було б у  $\text{SnTe}$  очікувати для  $^{125}\text{Te}$  значень зсуву Найта, що перевищують такий же для ядер  $^{119}\text{Sn}$ . Однак, як показали наші дослідження у попередніх роботах [7,8], зсуви для ядер олова у цій сполуці в декілька разів перевищують зсуви для телуру. Більше того, зсув резонансного поля для  $^{117}\text{Sn}$  і  $^{119}\text{Sn}$  у  $\text{SnTe}$  виявився неочікувано великим (до 1,7%), що перевищує зсув Найта в металевому олові (0,75 %).

У даній роботі наведені результати дослідження зсуву Найта  $^{119}\text{Sn}$  у  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  і  $\text{SnTe}$  у широкому діапазоні діркових концентрацій при  $T=77\text{K}$ .

Виміри проведені з метою з'ясування характеру поведінки ЗН в області інверсії зонної структури при поступовому переході від твердого розчину  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  до сполуки  $\text{SnTe}$ . Для визначення форми резонансних ліній спектри ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  записані при температурі рідкого гелію в зразках з мінімальним і максимальним значенням діркової концентрації.

**Зразки і методика вимірів**

Телурид олова своєрідний тим, що інваріантна точка плавлення зміщена від стехіометричного складу в сторону надлишку телуру. Тому кристали, які вирощуються з розплаву зазвичай мають концентрацію носіїв струму  $p_{77\text{K}} = (7 \div 8) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . З метою зміни концентрації дірок у  $\text{SnTe}$  вводилися домішки  $\text{Li}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Fe}$ , при цьому найбільш низька концентрація дірок була отримана в зразках  $\text{SnTe}$  з  $N_p = 2,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  і становила  $p_{300\text{K}} = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Максимальна концентрація дірок  $p = 3,5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$  досягнута при легуванні літієм. Підвищення діркової концентрації спостерігалося також при введенні срібла, проте в таких зразках спостерігався неоднорідний розподіл концентрації носіїв струму. Вимір концентрації і контроль однорідності зразків здійснювалися за допомогою методів ефекту Холу.

Спостереження ЯМР проведено на порошках з розмірами частинок 50-150 мкм із застосуванням стаціонарної методики. Для реєстрації резо-

нансу використовувався високочутливий автодинний спіл-детектор, що працює на постійній частоті 13,495 МГц [9]. З метою підвищення ефективної чутливості спектрометра широких ліній ЯМР застосовано цифрове усереднення спектрів.

### Результати експерименту. Обговорення.

Зразки для вимірів зсуву Найта вибиралися так, щоб значення концентрацій дірок у  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  і  $SnTe$  перекривалися. З метою розширення діапазону концентрацій склад  $x$  у  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  змінювався в межах  $x=0,2\div 0,6$ .

При концентрації дірок  $p \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  на графіку спостерігається екстремум (рис.1), що є характерним також і для  $PbTe$  [6]. Екстремум і зміна знаку зсуву Найта для  $^{119}Sn$  із збільшенням діркової концентрації в  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  спостерігалися раніше авторами роботи [10].

Виявлені особливості були пояснені перетворенням  $s$ -станів носіїв валентної зони в  $p$ -стани в міру підвищення концентрації дірок. Така зміна характеру взаємодій ядер з носіями струму від контактного до орбітального викликана впливом далеких зон, коли рівень Фермі рухається у глибину валентної зони [11].

На рис.1 видно, що залежність зсуву Найта твердих розчинів плавно переходить в таку ж залежність у телуриді олова. Цей факт узгоджується з моделлю інвертування зон у  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  зі збільшенням вмісту олова. Слід зазначити, такий збіг залежностей у деякому діапазоні концентрацій не є несподіванкою. Хімічний зсув мало змінюються для олова і телуру зі зміною вмісту  $SnTe$  у розчинах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , що обумовлено близькістю електронегативностей для олова і свинцю (за шкалою Паулінга  $\sim 1,8$ ) [10]. При цьому в твердих розчинах є можливість одержати кристали з низькою концентрацією носіїв, де зсув Найта практично відсутній і надтонке поле визначається тільки хімічним зсувом. Саме за рахунок вимірів ЯМР у зразках  $Pb_{0,82}Sn_{0,18}Te$  і  $Pb_{0,72}Sn_{0,28}Te$   $n$ - і  $p$ -провідністю і концентрацією носіїв  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  були отримані значення еталонних полів, що відповідають хімічному зсуву. Для  $^{119}Sn$  це поле відповідає значенню  $B_{\text{ст}}=8532 \pm 2 \text{ Гс}$ , яке на рис.1 виділено пунктирною лінією. Видно, що хімічний зсув в  $SnTe$  не збігається з таким зсувом у сполуці  $SnCl_2$ , який є діелектриком. Останнє пояснюється наявністю більшої ковалентної складової на атомах олова в  $SnCl_2$  у порівнянні з  $SnTe$ . З іншого боку, зсув Найта в останньому у два рази перевищує подібний у металевому олові (рис.1).

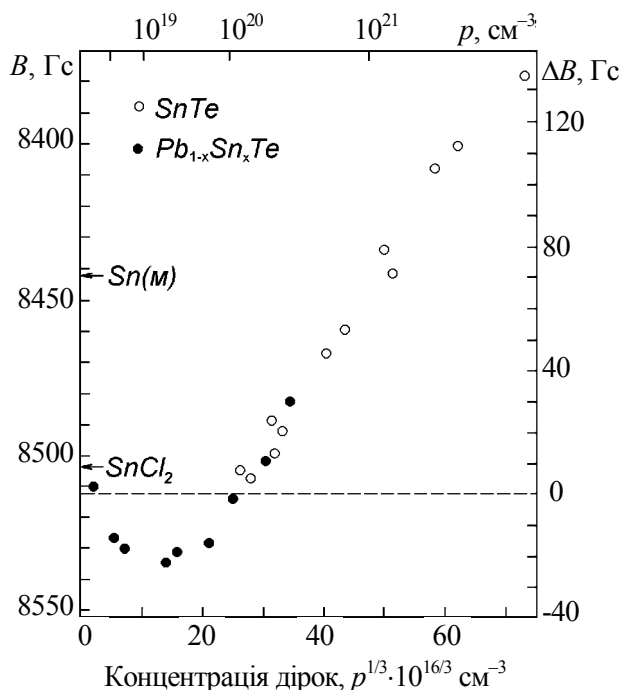


Рис.1. Залежність зсуву Найта  $\Delta B$  від концентрації дірок у  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x=0,2-0,6$ ) і  $SnTe$  при  $T=77 \text{ К}$ . Стрілками відмічені положення резонансів  $^{119}Sn$  у діхлориді олова  $SnCl_2$  і металевому олові  $Sn(m)$ .

На наш погляд, такий феномен обумовлений не тільки великою константою надтонкої взаємодії ядер олова з дірками валентної зони, але й великими значеннями компонент ефективного  $g$ -фактора.

Приблизно лінійний характер залежності зсуву Найта від  $p^{1/3}$ , принаймні до  $\sim 1,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , підтверджує сильне виродження дірок у даних об'єктах. Незважаючи на те, що залежність зсуву Найта виміряна в широкому діапазоні концентрації дірок, більше не було знайдено яких-небудь особливостей, пов'язаних із зміною щільності станів при зміщенні рівня Фермі. Критичні точки, що обумовлені топологією поверхні Фермі [12], на графіку (рис.1) не проглядаються. Останнє мабуть обумовлено сильним розкидом експериментальних точок при вимірюванні залежності ЗН від концентрації носіїв струму при  $T=77 \text{ К}$ . В той же час встановлено, що із збільшенням концентрації дірок спостерігається розширення лінії і зміна її форми. Причини залежності ширини лінії від концентрації носіїв струму і зсуву Найта в  $SnTe$  обговорюються у роботах [6,13].

Розглянемо зміну форми резонансних ліній в даному випадку. У зразках  $SnTe$  з  $p \approx (1,2\div 1,8) 10^{20} \text{ см}^{-3}$  вже при температурах рідкого азоту форма лінії стає асиметричною і нестійкою. З підвищенням температури вище від критичної ( $T_c$ ) асимет-

рія зникає. Поява асиметрії резонансних ліній обумовлена анізотропним зсувом Найта внаслідок перебудови кубічної структури кристала в ромбоєдричну при  $T < T_c$ . В області існування сегнетоелектричної фази коефіцієнт асиметрії форми сильно залежить від зміни температури на зразку. Форма лінії резонансного поглинання ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  для зразка  $\text{SnTe}$  з  $p_{77\text{K}} = 1,42 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при низькій температурі наведена на рис.2а. Для порівняння зображена лінія резонансного поглинання, зареєстрована при кімнатній температурі (пунктирна крива).

В області концентрацій вільних носіїв  $p \geq 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  спостерігається симетричне розширення ліній резонансного поглинання ядер  $^{119}\text{Sn}$ . Напівширина лінії ЯМР при максимально досягнутій концентрації дірок у  $\text{SnTe}$  ( $p = 3,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) складає  $\sim 34$  Гс. Характер форми лінії вказує на те, що це розширення не є наслідком неоднорідності зразків. Аналіз форми ліній поглинання ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  за допомогою комп'ютерного синтезу кривих показує, що при концентрації дірок  $p \geq 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  вони можуть бути представлені сумою двох ліній гаусової форми приблизно рівної амплітуди і ширини (рис.2б – пунктирні криві). Відстань між складовими компонентами збільшується з ростом діркової концентрації, що обумовлено розширенням ліній ЯМР.

Розширення ліній і наближення її форми до "прямокутного" розподілу інтенсивності, на нашу думку, викликане непрямою взаємодією ядер олова через носії струму, які знаходяться не в  $s$ -, а  $p$ -стані. В цьому випадку псевдодипольна взаємодія між ідентичними і неідентичними ядрами приводить до анізотропного зсуву Найта, яка викликає в полікристалічних зразках неоднорідне розширення резонансних ліній. У напівпровідниках, де форма поверхні Фермі складається з багатьох еліпсоїдів, така взаємодія приводить до орієнтаційної залежності ЗН навіть в кристалах з кубічною симетрією [14]. Для "легких" атомів такий внесок порівнюється з чисто дипольним, але для важких елементів ( $Z > 100$ ) він виявляється істотним, якщо перевага  $p$ -станів у хвильовій функції буде досить велика. В цьому випадку у надтонкій взаємодії домінують орбітальна і дипольна складові, які викликають не тільки великі значення ЗН, але й приводять до неоднорідного розширення ліній [10]. Очевидно, саме такий випадок ми спостерігаємо в  $\text{SnTe}$ , де форма поверхні Фермі – складна, а при високих концентраціях дірок стає навіть відкритою [12].

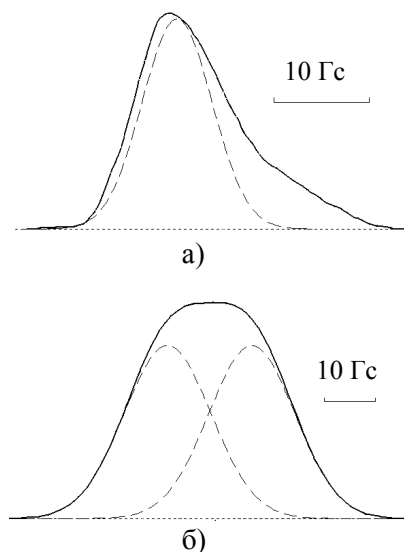


Рис.2. Форма ліній ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  у  $\text{SnTe}$  при різних значеннях концентрації:  $p_{77\text{K}} = 1,42 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (а),  $p_{77\text{K}} = 3,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (б). Лінії записані при  $T = 4,2 \text{ К}$ .

Неконтактний характер взаємодії ядер  $^{119}\text{Sn}$  з носіями валентної зони підтверджується відсутністю відчутного зсуву Найта на домішковому атомі  $\text{Li}$  при максимальних значеннях концентрації дірок. Відмітимо, що у металевому літії ЗН для  $^7\text{Li}$  складає  $0,026\%$ , що на частоті резонансу  $13,5 \text{ МГц}$  відповідає  $\Delta B \approx 2 \text{ Гс}$ . В  $\text{SnTe}$  з  $p = 3,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  зсув резонансного поля для ядер  $^7\text{Li}$  щодо водного  $5\%$  розчину  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  становило не більше  $0,1 \text{ Гс}$ , що знаходиться на рівні апаратурної похибки. Проте, зсув Найта для ядер  $^{119}\text{Sn}$  у цьому ж зразку досягає майже  $1,7\%$  ( $\approx 140 \text{ Гс}$ ). Відсутність помітного зсуву резонансного поля для ядер домішкових атомів у  $\text{SnTe}$  пов'язано, насамперед, із малою релятивістською областю біля "легких" ядер  $\text{Li}$ , чим і пояснюється незначний внесок у надтонке поле за рахунок дірок не  $s$ -типу.

### Висновки

Встановлено, що в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$   $p$ -типу в області концентрації  $p \leq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ЗН – від'ємний і носить діамагнітний характер. При дірковій концентрації  $p \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ЗН стає додатним і парамагнітним. Зміна знаку ЗН із ростом концентрації дірок і збільшення вмісту олова пояснюється поступовим заміщенням контактного внеску в надтонку взаємодію спин-орбітальним.

Зсув Найта  $^{119}\text{Sn}$  у  $\text{SnTe}$  у всій області дослідження концентрацій дірок ( $6 \cdot 10^{19} \div 3,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) парамагнітний, що обумовлено генезисом енергетичного спектра носіїв струму даної сполуки. Відповідно до інверсної моделі зонного спектра

для сполук PbTe–SnTe дірки валентної зони телуриду олова знаходяться у  $p$ -станах, що узгоджується з експериментально отриманою залежністю ЗН від діркової концентрації.

Поява асиметрії резонансних ліній ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  у SnTe при зниженні температури нижче критичної ( $T_c$ ) обумовлено наявністю структурного фазового перетворення. Розширення ліній ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  у SnTe і відхилення їх форми від при великих значеннях концентрації дірок викликано анізотропним зсувом Найта, який пов'язаний з псевдодипольною взаємодією ядер олова при наявності складної поверхні Фермі.

Автор дякує доктору фіз.-мат. наук Слиньку Є.І. за підтримку при підготовці даної роботи.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Слинько В.В., Слинько Є.І., Хандошко О.Г. Ядерний магнітний резонанс і магнітна анізотропія в кристалах SnTe:Fe // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 50: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С.68-70.
2. Слинько В.В., Слинько Є.І., Хандошко А.Г., Выграченко Ю.К. Особенности спектров ядерного магнитного резонанса  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{125}\text{Te}$  в SnTe и SnTe:Mn // ФТП. - 1997. - **31**, №10. - С.1187-1191.
3. Pifer J.H. Magnetic Resonance of  $\text{Mn}^{++}$  in PbS, PbSe, and PbTe // Phys. Rev. - 1967. - **201**, No.2. - P.272-276.
4. Story T. et. al. Electron Paramagnetic Resonance Knight Shift in Semimagnetic (Diluted Magnetic) Semiconductors // Phys. Rev. Lett. - 1996. - **77**, No.13. - P.2802-2805.
5. Dimmock J.O., Melngailis J., Strauss A.J. Band structure and laser action in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  // Phys. Rev. Lett. - 1966. - **16**, No.26. - P.1193-1196.
6. Хандошко О.Г., Слинько В.В., Слинько Є.І. Зсув Найта та зонна структура PbTe і SnTe // Фізика і хімія твердого тіла. - 2002. - **3**, №2. - P.240-245.
7. Хандошко А.Г., Слинько Є.І., Летюченко С.Д. Сдвиг Найта в SnTe // Физическая электроника. Республ. межведомст. научно-техн. сборник. Вып. 18. - Львов: Вища школа, 1979. - P.32-37.
8. Хандошко А.Г. Ядерный магнитный резонанс в узкощелевых полупроводниках типа  $\text{A}^4\text{B}^6$ : Дис. канд. физ.-мат. наук - Черновцы, 1978.
9. Хандошко А.Г., Слинько Є.І., Черныш И.П. Автодинный детектор для исследования ядерного магнитного резонанса и размерных эффектов в полупроводниках // ПТЭ. - 1988. - №5. - С.110-112.
10. Hewes C.R., Adler M.S., Senturia S.D. NMR studies in PbTe and  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ : an experimental determination of k-p band parameters and magnetic hyperfine constants // Phys. Rev. B. - 1973. - **7**, No.12 - P.5195-5212.
11. Leloup J.Y., Sapoval B., Martinez G. Knight shift in multivalley semiconductors. II. Determination of the hyperfine coupling constants in  $n$ - &  $p$ -type PbSe and PbTe // Phys. Rev. - 1973. - **7**, No.12. - P.5276 -5284.
12. Квятковский О.Е. Определение критических точек зонного спектра по концентрационным и температурным зависимостям магнитной восприимчивости в слабом магнитном поле // ФТТ. - 1990. - **32**, № 9. - С.2533-2542.
13. Хандошко А.Г. Форма линий ЯМР в теллуриде олова при низких температурах / Физические основы полупроводникового материаловедения. - Киев: Наукова думка. - 1986. - С.50-53.
14. Роуланд Т.Ж. Ядерный магнитный резонанс в металлах. - М.: Металлургия, 1964.