

УДК 546.815'24+546.62

СТРУКТУРА И ПЛОТНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ PbTe, ЛЕГИРОВАННЫХ ЙОДОМ И ХЛОРОМ

© 2004 г. Я.А. Угай, М.К. Шаров, О.Б. Яценко

Воронежский государственный университет

Исследовано влияние концентрации примеси галогенов на параметр кристаллической решетки твердых растворов $PbTe_{1-x}I_x$ и $PbTe_{1-x}Cl_x$. Обнаружено, что рентгеновская плотность линейно падает при увеличении концентрации примесных атомов, а гидростатическая плотность ведет себя немонотонно. Установлено, что растворимость хлора в PbTe составляет около 2 ат. %, а растворимость йода – 3 ат. %. Предложен механизм образования дефектов в $PbTe_{1-x}Hal_x$, интерпретирующий немонотонное поведение зависимости параметра кристаллической решетки и концентрации свободных носителей заряда от содержания галогенов.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения $A^{IV}B^{VI}$ и твердые растворы на их основе являются одними из базовых материалов современных лазеров и фотоприемников, работающих в ИК-области. Поведение примесей в матрице соединений $A^{IV}B^{VI}$ имеет сложный характер. Ряд элементов (Ga, In) проявляет переменную валентность. Зависимость параметра решетки PbTe от концентрации этих металлов проходит через резкий минимум [1-3]. Обнаружены аниструктурные дефекты при легировании теллурида свинца сурьмой и висмутом [1, 4]. Влияние концентрации галогенов на концентрацию свободных носителей зарядов в PbTe имеет немонотонный характер (зависимости проходят через максимум) [1].

При образовании твердого раствора происходит изменение локального окружения атомов, что приводит к изменению электронного спектра вещества, искажению кристаллической решетки матрицы, образованию дополнительного числа собственных дефектов. Всестороннее изучение физико-химических свойств кристаллической матрицы при легировании необходимо для понимания фундаментальных аспектов поведения примеси.

В настоящей работе исследуется влияние примеси йода и хлора на кристаллическую решетку PbTe.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы $PbTe_{1-x}Hal_x$ синтезировали из навесок металлического свинца, теллура, а в качестве легирующей примеси использовали галогениды свинца PbI_2 и $PbCl_2$.

Синтез твердых растворов проводили в кварцевых эвакуированных ампулах. С целью равно-

мерного распределения легирующих примесей галогенов навески подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 12 часов при температуре на 100 К выше температуры плавления PbTe.

Кристаллы $PbTe_{1-x}Hal_x$ выращивали методом направленной кристаллизации в двухзонной печи, после чего проводили отжиг при температуре на 100 К ниже температуры плавления PbTe в течение 6 часов.

Для контроля химического состава полученных образцов применяли локальный рентгеноспектральный микроанализ. В настоящей работе рентгенографический анализ использовали для идентификации фаз и определения параметра кристаллической решетки твердых растворов $PbTe_{1-x}Hal_x$. Исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 с $CuK\alpha$ – излучением с использованием кристалл-монокроматора.

Рентгеновскую плотность рассчитывали из измеренных параметров элементарной ячейки твердых растворов a_{ss} и теоретически рассчитанной массы атомов M_A , входящих в элементарную ячейку: $\rho_R = M_A / a_{ss}^3$. На одну элементарную ячейку кубического кристалла PbTe приходится четыре атома свинца и четыре атома теллура. Отсюда рентгеновская плотность PbTe может быть выражена (в $г/см^3$) через молярные массы свинца M_{Pb} и теллура M_{Te} , параметр решетки a и число Авогадро N_A :

$$\rho_R = \frac{4(M_{Pb} + M_{Te})}{a^3 N_A 10^{24}} \quad (1)$$

Рентгеновская плотность твердого раствора $PbTe_{1-x}Hal_x$ без учета возможного наличия вакансий:

$$\rho_R = \frac{4(M_{Pb} + M_{Te}(1-x) + M_{Hal}x)}{a^3 N_A 10^{24}} \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах порошковых препаратов твердых растворов $PbTe_{1-x}Hal_x$, где x менялся от 0 до 0.07, во всем диапазоне концентраций галогенов имелись рефлексы, которые соответствуют только фазе $PbTe$.

На рис. 1 приведена зависимость периода кристаллической решетки твердых растворов $PbTe_{1-x}Hal_x$ от содержания хлора (кривая 2) и йода (кривая 1) [5]. Как видно на рис. 1, обе зависимости имеют общие черты. Обе кривые можно разделить на четыре участка: первый, при величине $x = (0 - 0.01)$ соответствует резкому падению параметра решетки. На втором участке кривые, проходя через минимум, поднимаются вверх, доходя до максимального значения при $x = 0.02$. После чего на третьем участке наблюдается медленный спад параметра решетки с увеличением концентрации галогенов. На четвертом участке параметры решеток не зависят от концентрации галогенов.

Несмотря на сходства кривых 1 и 2, имеется три наиболее заметных отличия. Во-первых, при малых концентрациях легирующей примеси, в случае $PbTe_{1-x}Cl_x$, параметр падает более резко, чем для $PbTe_{1-x}I_x$. Во-вторых, для $PbTe_{1-x}Cl_x$, подъем параметра решетки выражен слабо, по сравнению с $PbTe_{1-x}I_x$. В-третьих, в случае $PbTe_{1-x}Cl_x$, кривая 2 выходит на постоянные значения при более низких концентрациях, чем кривая 1 для $PbTe_{1-x}I_x$.

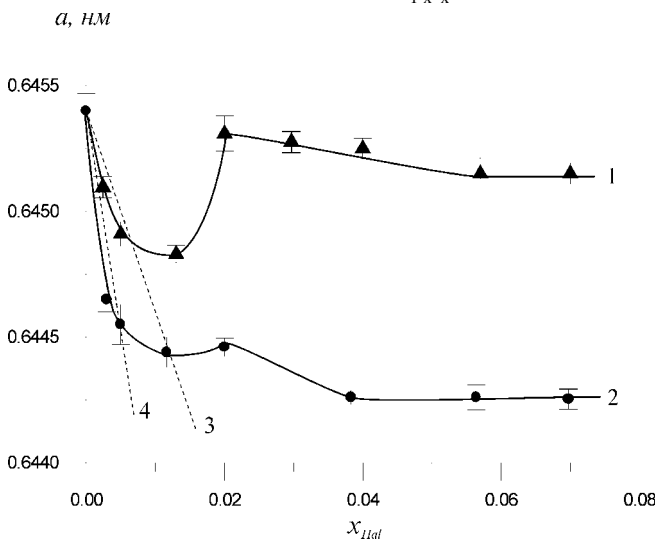


Рис. 1. Параметр решетки твердых растворов $PbTe_{1-x}Hal_x$ в зависимости от содержания галогенов: 1- $PbTe_{1-x}I_x$; 2- $PbTe_{1-x}Cl_x$; 3 – по закону Вегарда для $PbTe_{1-x}Cl_x$; 4 – по закону Вегарда для $Pb_{1-x}(V_{Pb})_xTe_xCl_x$

На рис. 2 представлены зависимости гидростатической и рентгеновской плотности твердых растворов от концентрации примеси хлора.

Как видно из этого рисунка, гидростатическая плотность (кривая 2) в зависимости от концентрации хлора ведет себя сложным образом. Следует отметить, что измеренные значения гидростатической плотности подвержены искажениям из-за возможного наличия объемных дефектов внутри образца. Блочность структуры кристалла также искажает полученные значения плотности. Поэтому для количественной интерпретации и раскрытия причин немонотонной зависимости (кривая 2, рис. 2.), необходимы дополнительные исследования структуры и набора статистики по измерениям плотности. Однако, несмотря на флуктуации измерений, в целом можно сказать, что при падении параметра решетки наблюдается падение плотности твердых растворов $PbTe_{1-x}Cl_x$. Как видно из рис. 2, гидростатическая плотность (кривая 2) меньше рентгеновской (кривая 1). Это позволяет заключить, что введение хлора приводит к образованию вакансий, которые понижают плотность твердых растворов.

При образовании твердых растворов период решетки может быть рассчитан по закону Вегарда: $a_{ss} = a_A x_A + a_B x_B$ или: $a_{ss} = a_A (1-x_B) + a_B x_B$ (3) где a_{ss} – параметр решетки твердого раствора; x_A и x_B – мольные доли компонентов А и В; a_A и a_B – параметры решеток компонентов А и В.

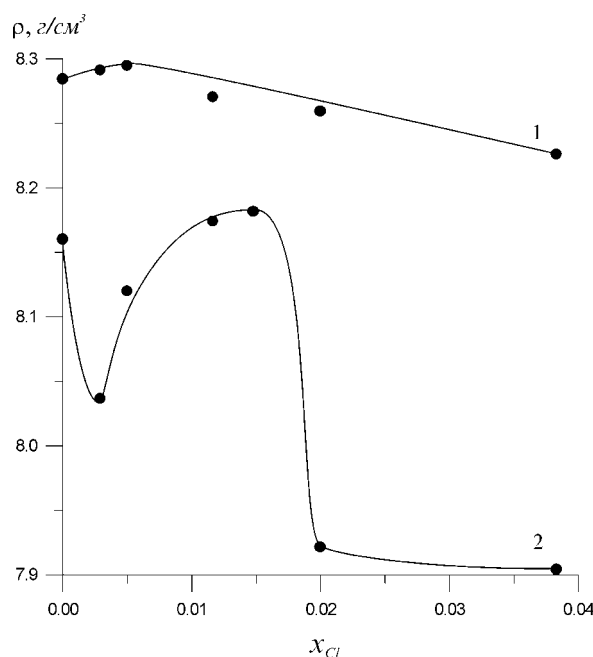


Рис. 2. Рентгеновская (1) и гидростатическая (2) плотность твердых растворов $PbTe_{1-x}Cl_x$ в зависимости от содержания хлора

Наиболее точно закон Вегарда соблюдается, когда компоненты имеют одинаковую структуру и схожую физико-химическую природу. Существенные отклонения от закона Вегарда наблюдаются, когда растворяемая примесь является электрически активной в исходной матрице и имеет иную (по сравнению с исходной матрицей) кристаллическую структуру. Если исходная матрица и примесь характеризуются ковалентно-полярным (или ионным) типом связи, то в случае, когда кристаллические решетки компонентов раствора относятся к разным сингониям, целесообразно использовать в формуле (3) не периоды идентичности, а кристаллохимические ионные радиусы. Теллурид свинца кристаллизуется в кубической структуре типа NaCl, йодид свинца – в гексагональной, а хлорид свинца – в ромбической. Следовательно, необходимо использовать ионные радиусы Pb^{2+} , Te^{2-} , I, Cl. По Полингу: $R(Te^{2-}) = 0.221$ нм, $R(Cl^-) = 0.181$ нм, $R(I^-) = 0.220$ нм [6].

Радиус иона свинца рассчитаем из параметра решетки a_{PbTe} нелегированных кристаллов теллурида свинца: $a_{PbTe} = 0.6454 \pm 0.0001$ нм, следовательно кристаллохимический ионный радиус свинца $R(Pb^{2+}) = (a_{PbTe} - 2R(Te^{2-}))/2 = 0.1017$ нм.

Величина параметра решетки твердого раствора a_{ss} на основе PbTe может быть выражена через сумму ионных радиусов в катионной $R(A_i)$ и анионной $R(B_j)$ подрешетках с учетом мольной доли каждого иона:

$$a_{ss} = \sum_i (2R_{A_i} x_{A_i} + 2R_{B_j} x_{B_j}) \quad (4)$$

Для твердого раствора $PbTe_{1-x}Cl_x$ без учета наличия вакансий формула (4) примет вид:
 $a(PbTe_{1-x}Cl_x) = 2(R(Cl^-) - R(Te^{2-})) \cdot x + 2R(Pb^{2+}) + 2R(Te^{2-})$ (5)

Подставляя соответствующие ионные радиусы, получим:

$$a(PbTe_{1-x}Cl_x) = -0.08x + 0.6454 \text{ [нм]} \quad (6)$$

График линейной функции (6) изображен на рис. 1 линией 3. Как видно из этого графика, с увеличением содержания хлора (при малых концентрациях), параметр решетки твердых растворов падает более быстро, чем это следует по закону Вегарда. Следовательно, образование твердого раствора $PbTe_{1-x}Cl_x$ нельзя описать только замещением теллура хлором. Резкое падение параметра решетки на начальном участке возможно, если при этом образуются вакансии, которые ведут к дополнительному сжатию решетки.

Из литературных данных [1] известно, что зависимости концентрации носителей заряда от концентрации галогенов в PbTe проходят через макси-

мум, после которого стабилизируются на некотором значении. На участке падения параметров решеток наблюдается резкое повышение концентрации электронов, что соответствует донорному действию галогенов. При дальнейшем увеличении содержания галогенов происходит резкое падение концентрации электронов с максимумом при мольной доле галогенов 0.003 – 0.004, что соответствует $x = 0,006 - 0,008$ для $PbTe_{1-x}Hal_x$. Таким образом, максимумы на кривых концентрации носителей заряда совпадают с минимумами на кривых зависимости параметра решетки от содержания хлора и йода. Далее на участке возрастания параметров решеток $PbTe_{1-x}Hal_x$ происходит падение концентрации электронов. При $x > 0.02$ обе зависимости мало меняются от концентрации галогенов.

Известная теория сомокомпенсации [1] утверждает, что малое влияние концентрации донорных и акцепторных примесей в PbTe на величину концентрации носителей тока может быть объяснено образованием под действием примесей собственных дефектов (в случае доноров это вакансии свинца), которые, заряжаясь, компенсируют действие электрически активной примеси.

Однако если предположить, что каждый донорный атом галогена порождает одну вакансию свинца, то для того чтобы параметр решетки падал столь быстро, необходимо, чтобы радиус вакансии $R(V_{Pb})$ был около 0.0537 нм, что меньше минимально возможной величины, поскольку, находясь в октаэдрическом окружении ионов Te^{2-} с радиусами $R(Te^{2-}) = 0.221$ нм, при их полном сближении образуется вакансия радиусом $0.414R(Te^{2-})$, т.е. минимально возможный радиус вакансии свинца не может быть меньше 0.0915 нм.

Если предположить, что каждый атом галогена порождает не одну, а несколько вакансий свинца, то в этом случае становится невозможным резкое возрастание концентрации электронов, поскольку вакансии свинца обладают акцепторными свойствами и будут компенсировать электроны.

Вопрос о величине заряда собственных дефектов в PbTe до сих пор остается открытым. Далее будем полагать, что вакансии свинца и теллура ионизированы однократно [7].

Объяснить резкое падение параметра на начальном участке при одновременном резком возрастании концентрации электронов можно, если считать, что под действием галогенов происходит образование вакансий в обеих подрешетках.

Если в первом приближении предположить, что каждый атом галогена порождает одну вакансию свинца и одну вакансию теллура, то компен-

сацией донорного действия практически не происходит, так как вакансии теллура являются донорами, а вакансии свинца – акцепторами, таким образом, имея одинаковый заряд, они взаимно компенсируют друг друга на фоне повышения концентрации электронов. В этом случае кристаллохимическая формула твердого раствора будет следующей: $Pb_{1-x}(V_{Pb})_x Te_{1-2x}(V_{Te})_x Hal_x$. При таком механизме образования дефектов должно происходить резкое падение периода решетки, т.к. оно происходит под действием двух факторов: замещение теллура более мелкими атомами хлора и образование вакансий в обеих подрешетках. Зависимость параметра решетки твердого раствора от концентрации хлора в этом случае можно выразить уравнением:

$$a(Pb_{1-x}(V_{Pb})_x Te_{1-2x}(V_{Te})_x Cl_x) = 2R(Pb^{2+}) \cdot (1-x) + 2R(V_{Pb})x + 2R(Te^{2-}) \cdot (1-2x) + 2R(V_{Te})x + 2R(Cl^-)x \quad (7)$$

Более резкое падение параметра для $PbTe_{1-x}Cl_x$ при малых концентрациях примеси можно объяснить тем, что ионный радиус хлора $R(Cl^-)$ меньше ионного радиуса йода $R(I^-)$.

Накопление дефектов в обеих подрешетках может продолжаться лишь до определенного предела. При дальнейшем увеличении концентрации галогенов происходит возрастание периода решетки по причине стока вакансий свинца и теллура к дислокациям или поверхности. Для $PbTe_{1-x}Cl_x$ это выражено более слабо, чем у $PbTe_{1-x}I_x$, поскольку разница между ионными радиусами Te^{2-} и Cl^- больше, чем у Te^{2-} и I^- .

После подъема параметра решетки у твердых растворов $PbTe_{1-x}Cl_x$ и $PbTe_{1-x}I_x$ снова наблюдается его слабое падение. Это можно объяснить образованием вакансий лишь в одной подрешетке свинца. Действительно, введение донорной примеси на этом участке не вызывает заметного изменения концентрации носителей тока, что, с точки зрения теории самокомпенсации, означает образование вакансий свинца, причем отсутствие образования вакансий в подрешетке теллура приводит к более слабой зависимости параметра от концентрации галогенов. В этом случае кристаллохимическая формула твердого раствора будет: $Pb_{1-x}(V_{Pb})_x Te_{1-x} Hal_x$. Интересно отметить, что в случае $PbTe_{1-x}Cl_x$ этот участок более короткий (по составу), чем у $PbTe_{1-x}I_x$, после которого параметры решеток твердых растворов перестают зависеть от состава. Отсюда можно заключить, что растворимость хлора в $PbTe$ меньше, чем йода (около 2 и 3 ат. % соответственно), что вполне логично, т.к. йод и теллур являются соседями по

Периодической системе, имеют очень близкие ионные радиусы, ОЭО и прочие характеристики.

В работе [5] были рассчитаны радиусы вакансий свинца и теллура $R(V_{Pb}) = 0,10056$ нм, $R(V_{Te}) = 0,17414$ нм. Подставляя эти значения в формулу (7), получим:

$$a(Pb_{1-x}(V_{Pb})_x Te_{1-2x}(V_{Te})_x Cl_x) = -0.176x + 0.6454 \text{ [нм]} \quad (8)$$

График линейной функции (8) представлен на рис. 1 (линия 4). Как видно из этого графика, уравнения (7) и (8) достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальную зависимость при малых концентрациях хлора.

Таким образом, в твердых растворах $PbTe_{1-x}Hal_x$ под действием донорных атомов галогенов, происходит активное образование собственных дефектов (вакансий), которые приводят к дополнительному падению параметра решетки и его немонотонной зависимости от концентрации примесных атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$. // ФТП, 1994. Т.28. ? 3. С. 369 -393.
2. Я.А. Угай, А.М. Самойлов, С.А. Бучнев, Ю.В. Сыдоров, М.К. Шаров Тонкие пленки $PbTe$, легированные Ga непосредственно в процессе роста на Si-подложках. // Неорганические материалы. 2002. Т.38. ? 5. С. 551-559.
3. Самойлов А.М., Бучнев С.А., Сыдоров Ю.В., Агапов Б.Л., Ховив А.М. Выращивание пленок $PbTe$ на Si подложках, легированных In непосредственно в процессе синтеза.// Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 11. С.1311-1317.
4. Мастеров В.Ф, Насредин Ф.С, Немов С.А. и др. Положение примесных атомов сурьмы в решетке $PbTe$, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии.// Физика и техника полупроводников. 1997. Т.31. № 11. С. 1321-1322.
5. Я.А. Угай, А.М., М.К. Шаров, О.Б. Яценко. Зависимость параметра кристаллической решетки твердых растворов $PbTe_{1-x}I_x$ от содержания йода. // Неорганические материалы. 2004. Т.41. № 8 С. 925-927.
6. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1982. 528 с.
7. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука. 1987. 207 с.