

ПАРАМЕТР КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Cd_xTe$

М. К. Шаров

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.09.2010 г.

Аннотация. Исследована зависимость параметра кристаллической решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ от содержания кадмия. При росте его концентрации наблюдается падение параметра решетки по зависимости близкой к линейной. Предложены теоретические интерпретации экспериментальных данных.

Ключевые слова: Теллурид свинца, твердые растворы, параметр решетки.

Abstracts. The crystal lattice period of the $Pb_{1-x}Cd_xTe$ solid solutions is studied as a function of the cadmium content. The lattice period is found to decrease sharply with an increase in the dopant concentration. There were suggested the theoretical interpretations of experimental data.

Keywords: lead telluride, solid solutions, lattice period.

ВВЕДЕНИЕ

Поведение примесных атомов в решетке $PbTe$ имеет сложный характер. Из литературных данных [1—4] известны зависимости периода решетки твердых растворов на основе $PbTe$ от концентрации примесей гетеровалентных элементов IIIA группы и галогенов, а также хорошо изученной изовалентной примеси олова [5]. Гетеровалентные примеси (Ga, In, Cl, I) дают экстремум на концентрационных зависимостях параметра решетки при малом содержании легирующих компонентов.

Такие немонотонные зависимости находят объяснение с точки зрения теории самокомпенсации [6], по которой введение гетеровалентной примеси приводит к генерации вакансий в подрешетке свинца или теллура. В то же время изовалентная примесь олова дает почти линейную концентрационную зависимость параметра решетки [6].

Кадмий как элемент IIB группы формально является гетеровалентной примесью по отношению к $PbTe$. Однако в $CdTe$ он проявляет степень окисления такую же, как и свинец в $PbTe$. Кроме того, $CdTe$ обладает, как и $PbTe$, кубической решеткой с очень близким параметром: $a_{PbTe} = 0.6462$ нм (тип NaCl), $a_{CdTe} = 0.6481$ нм (тип сфалерит). При высоком давлении $CdTe$ переходит в решетку типа NaCl с параметром 0.582 нм [7].

Поэтому можно предположить, что поведение кадмия в матрице $PbTe$ будет схожим с поведением изовалентных примесей, и он будет обладать значительно большей растворимостью по сравнению

с гетеровалентными элементами, что позволит более надежно управлять электрофизическими свойствами твердых растворов, используемых для создания ИК-оптоэлектронных приборов и термогенераторов.

Цель настоящей работы заключалась в выявлении характера влияния примеси кадмия на параметр решетки $PbTe$ и определение предела растворимости кадмия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Твердые растворы $Pb_{1-x}Cd_xTe$, где $x = (0.0025—0.12)$ синтезировали в кварцевых ампулах из навесок элементарных компонентов. Использовали особо чистые реактивы корпорации Sigma-Aldrich: металлический свинец 99.9995 %, металлический кадмий 99.999 %, теллур элементарный 99.999 %.

Металлический свинец и кадмий были очищены от поверхностного оксидного слоя. Использовались только относительно крупные кристаллы теллура с целью уменьшения количества кислорода, вносимого вместе с оксидным слоем на поверхности.

Кварцевую ампулу предварительно промывали в растворе HNO_3 и HF (3:1 по объему), а затем в дистиллированной воде и подвергали сушке при 800 °С с последующим охлаждением в эксикаторе. Ампула с шихтой откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па и выдерживалась при данном уровне вакуума в течение часа.

С целью равномерного распределения легирующей примеси кадмия расплав подвергался гомогенизирующему отжигу при температуре

1100 °С в течение 8 часов. Затем методом направленной кристаллизации были выращены монокристаллы твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$, после чего подвергались гомогенизирующему отжигу при 670 °С в течение 12 часов.

Контроль состава полученных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6380LV с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа элементного состава IN-CAX-sight.

Рентгенографический анализ порошковых препаратов полученных твердых растворов проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием фильтрованного CuK_{α} излучения с шагом 0.01° и экспозицией в точке 15 с. При помощи авторских компьютерных программ [2, 3] определялись максимумы $Cu(K_{\alpha 1})$ компонент рефлексов, по которым рассчитывались межплоскостные расстояния.

Для прецизионного нахождения параметра решетки использовали экстраполяционную функцию Нельсона-Райли и полный набор рефлексов дифрактограммы. Величину случайной ошибки определения параметра решетки оценивали как погрешность аппроксимации по функции Нельсона-Райли [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенографический анализ показал, что на дифрактограммах образцов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ все имею-

щиеся рефлексы соответствуют фазе PbTe и вплоть до $x=0.08$ не содержат рефлексов примесных фаз. На рис. 1 представлена дифрактограмма порошкового препарата твердого раствора $Pb_{0.92}Cd_{0.08}Te$.

На рис. 2 представлена зависимость параметра решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ от содержания кадмия. Кривая 2 соответствует эксперименту, а линии 1, 3—6 теоретическим зависимостям, рассчитанным различными способами. Как видно из рис. 2, экспериментальная зависимость параметра решетки твердых растворов от содержания кадмия имеет практически линейный характер. При величине $x > 0.08$ кривая становится горизонтальной, что свидетельствует о наступлении предела растворимости кадмия в PbTe.

Теоретический расчет зависимости параметра решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ по закону Вегарда с использованием параметров решетки теллурида свинца и теллурида кадмия показал (прямая 1), что введение кадмия должно было бы приводить к увеличению параметра решетки твердого раствора, что, однако, противоречит эксперименту.

Применение закона Вегарда представляется не совсем правомерным, поскольку, несмотря на то, что параметры кубической решетки у PbTe и CdTe очень близки, однако они относятся к разным структурным типам. Поэтому более правомерным

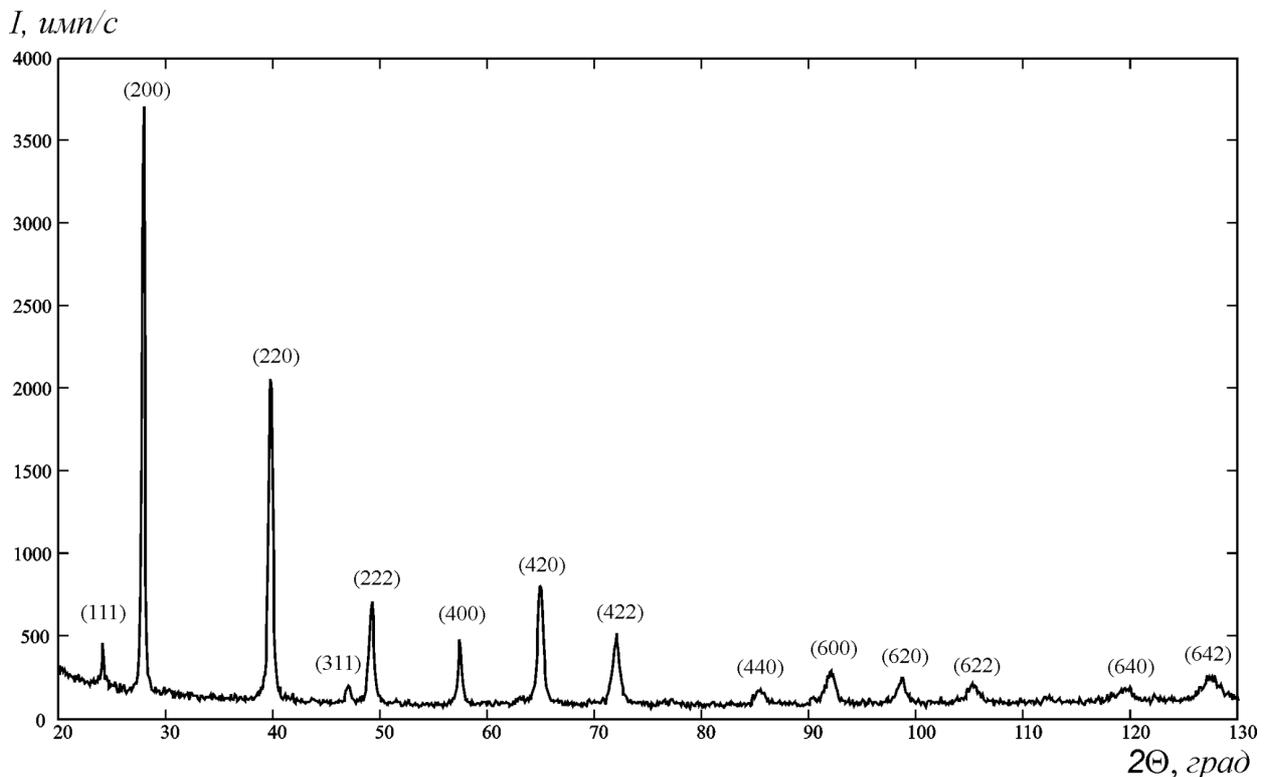


Рис. 1. Дифрактограмма твердого раствора $Pb_{0.92}Cd_{0.08}Te$

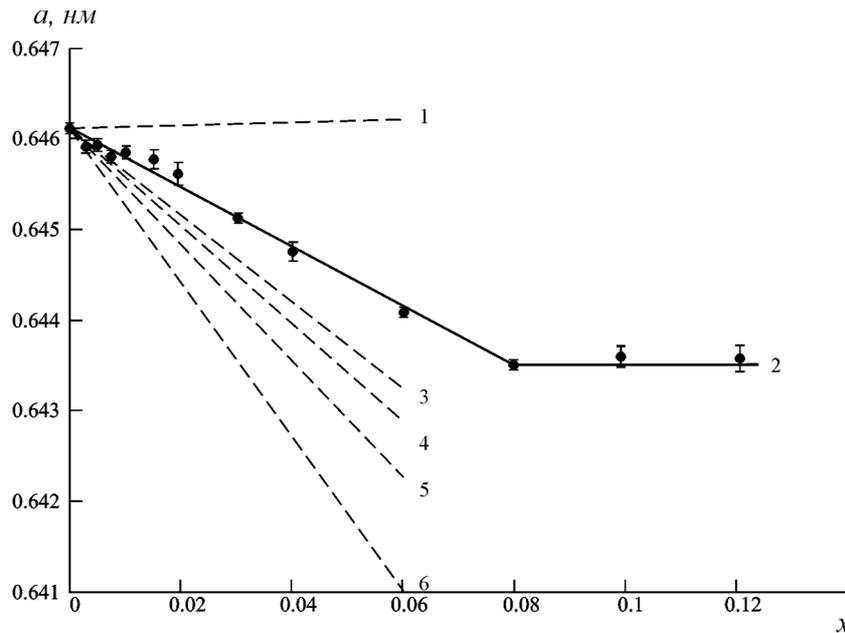


Рис. 2. Параметр решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ в зависимости от содержания кадмия: 1 — по закону Vegarda; 2 — эксперимент; 3 — по системе «физических» ионных радиусов; 4 — по системе «классических» ионных радиусов; 5 — по межатомным расстояниям в CdTe (тип NaCl) и PbTe; 6 — по межатомным расстояниям в CdTe (тип сфалерит) и PbTe

для интерпретации полученной экспериментальной зависимости является применение ионных радиусов.

Параметр решетки теллурида свинца или твердого раствора на его основе может быть выражен через сумму ионных радиусов в катионной R_{A_i} и анионной R_{B_i} подрешетках с учетом мольной доли каждого иона:

$$a_{ss} = \sum_i (2R_{A_i}x_{A_i} + 2R_{B_i}x_{B_i}) \quad (1)$$

Для твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xTe$ уравнение (1) примет вид:

$$a(Pb_{1-x}Cd_xTe) = 2[(R(Cd^{2+}) - R(Pb^{2+}))x + 1/2 a_{PbTe}] \quad (2)$$

При подстановке в уравнение (2) ионных радиусов в соответствии с системой ионных радиусов Р. Д. Шеннона и С. Т. Прюитта (так называемая система «физических» ионных радиусов) [9] была получена прямая 3.

По системе ионных радиусов Гольдшмидта, скорректированной Н. В. Беловым и Г. Б. Бокием (система «классических» ионных радиусов) [9], была получена прямая 4.

Из параметров решеток CdTe и PbTe были рассчитаны межатомные расстояния между металлом и теллуридом и из них найдена разница радиусов ионов свинца и теллура в соответствующих теллуридах. Подстановка этих данных в уравнение (2) дала прямые (5) и (6). Как видно они довольно

далеки от экспериментальных значений. Таким образом, несмотря на отсутствие полного соответствия между экспериментальной и теоретическими зависимостями параметра решетки, достаточно адекватным можно считать расчет по системе «физических» ионных радиусов.

Следует отметить, что в отличие от многих гетеровалентных примесей, введение кадмия не приводит к появлению экстремума на концентрационной зависимости периода решетки. На всей области растворимости кадмия период решетки близок к линейной зависимости, его поведение подобно изовалентной примеси олова. Растворимость кадмия в PbTe намного превосходит растворимость многих гетеровалентных элементов [1—4]. Растворимость кадмия в PbTe — CdTe изучалась в работе [10]. В ней указывается, что при $T = 1139$ К она максимальна, и равна 20 мол. %, а при понижении температуры до 870 К, растворимость кадмия снижается до 3 мол. %. Можно заключить, что твердые растворы $Pb_{1-x}Cd_xTe$ относятся к растворам замещения, где примесь кадмия занимает регулярные узлы свинца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Параметр решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ уменьшается с увеличением концентрации кадмия. Теоретическое обоснование такой зависимости возможно при использовании систе-

мы «физических» ионных радиусов. В отличие от многих гетеровалентных примесей концентрационная зависимость параметра решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ не имеет экстремума и близка к линейной. Предельное содержание кадмия в твердых растворах $Pb_{1-x}Cd_xTe$ (т.е. его растворимость при 670 °С в $PbTe$) соответствует $x=0.08$ (4 мол. % Cd), что достаточно хорошо соответствует литературным данным [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Угай Я. А. Выращивание пленок $PbTe$, легированных галлием в процессе их роста, на Si-подложках при помощи модифицированного метода «горячей стенки» / Я. А. Угай, А. М. Самойлов, М. К. Шаров, А. В. Арсенов, С. А. Бучнев // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2002. — № 3. — С. 28—36.
2. Угай Я. А. Зависимость параметра кристаллической решетки твердых растворов $PbTe_{1-x}I_x$ от содержания иода / Я. А. Угай, М. К. Шаров, О. Б. Яценко // Неорганические материалы. — 2004. — Т. 40. — № 8. — С. 925—927.
3. Шаров М. К. Период кристаллической решетки твердых растворов $PbTe_{1-x}Cl_x$ / М. К. Шаров, О. Б. Яценко, Я. А. Угай // Неорганические материалы. — 2007. — Т. 43. — № 2. — С. 172—174.
4. Самойлов А. М. Кристаллическая структура пленок $PbTe(In)$, выращенных на подложках Si(100) при помощи модифицированного метода «горячей стенки» / А. М. Самойлов, С. А. Бучнев, Н. Н. Дементьев, Э. А. олгополова, А. В. Кузнецов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования. — 2003. — № 10. — С. 73—82.
5. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова. — М. : Наука, 1975. — 195 с.
6. Кайданов В. И. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В. И. Кайданов, С. А. Немов, Ю. И. Равич // ФТП. — 1994. — Т. 28. — № 3. — С. 369—393.
7. Чижиков Д. М. Теллур и теллуриды / Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый. — М. : Наука, 1966. — 280 с.
8. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. — М. : МИС ИС, 1994. — 328 с.
9. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография (в 4 томах). Том 2 / Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин, В. Л. Инденбом. — М. : Наука, 1979. — 360 с.
10. Rosenberg A. J. Solid solutions of CdTe and InTe in PbTe and SnTe / A. J. Rosenberg, R. Grierson, J. C. Woolley, P. Nicolic // Trans. Met. Soc. AIME. — 1964. — V. 230. — № 2. P. 342—349.

Шаров Михаил Константинович — доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-356; e-mail: sharov-mk@mail.ru

Sharov Mikhail K. — the senior lecturer of chair of Materials science and Industry of nanosystem, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356; e-mail: sharov-mk@mail.ru