

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ In—Te В РЕШЕТКЕ $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te\langle In \rangle$

О.В. Александров, К.В. Киселева, С.Д. Кучаев

УДК 546.682

Методом электронной Оже-спектроскопии установлено, что в твердых растворах $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te\langle In \rangle$ при концентрации индия $N_{Cr} \cong 0,7 \div 0,9$ ат. % происходит изменение типа химической связи индия с окружающей решеткой от преимущественно ионного к преимущественно ковалентному при сохранении его зарядового состояния In^{3+} .

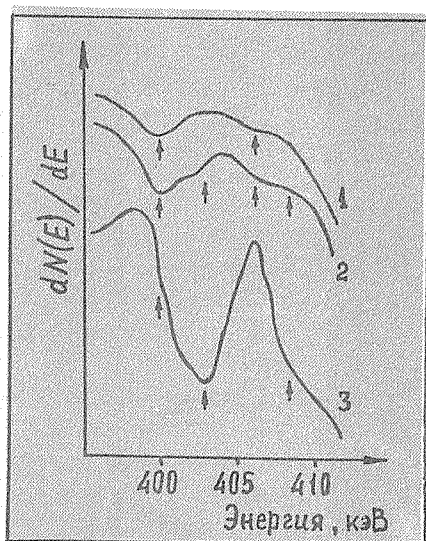
В работах [1,2] показано, что в системе твердых растворов $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te\langle In \rangle$ существует критическая концентрация индия $N_{Cr} \cong 0,7 \div 0,9$ ат. %, которая вызывает изоструктурный фазовый переход и разделяет совокупность твердых растворов на две группы, различающиеся характером проявляемой ими низкотемпературной структурной неустойчивости. Эти факты можно было рассматривать как следствие изменения типа химической связи индия с атомами кристаллической решетки матрицы при переходе из области $N_{In} < N_{Cr}$ (I концентрационная область) к области $N_{In} > N_{Cr}$ (II концентрационная область).

С помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной Оже-спектроскопии может быть получена информация о характере химической связи атомов определенного сорта, что обусловлено зависимостью энергетических положений внутренних электронных уровней атома от его химического окружения [3]. Поскольку в [3] было экспериментально доказано, что химические сдвиги линий некоторых элементов (Mg, Al, Cd, In) более успешно регистрируются по Оже-спектрам, чем по спектрам фотоионизации, в настоящей работе исследование изменения характера химической связи индия в твердых растворах $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te\langle In \rangle$ в зависимости от его концентрации проводилось методом электронной Оже-спектроскопии.

Измерения выполнены на сколах $\{100\}$ монокристаллов $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te\langle In \rangle$, содержащих In в концентрациях 0,4; 0,7; 1,9 ат. %, расположенных соответственно в I концентрационной области, области изоструктурного фазового перехода и II концентрационной области. Экспери-

менты проводились на установке LAS-2000 фирмы Ribeg при энергии и токе первичных электронов 3 кэВ и 10^{-7} А. Поскольку глубина выхода Оже-электронов не превышает $10\text{-}20 \text{ \AA}$ [3], для устранения адсорбированного слоя, окисной пленки и выделений элементов из объема образца исследуемую поверхность предварительно стравливали потоком ионов аргона с энергией 1 кэВ при токе пучка 10^{-6} А. После достижения стабильных значений интенсивности Оже-пиков Pb, Sn и Te (по приблизительным оценкам это соответствовало глубине $\sim 100 \text{ \AA}$) производилось прецизионное измерение энергетических положений линий индия $M_4 N_{4,5} N_{4,5}$ и $M_5 N_{4,5} N_{4,5}$, которые разделены энергетическим интервалом в 6-7 эВ и располагаются в области энергий 397-410 эВ в зависимости от характера химической связи [4,5].

Анализ полученных спектров (рис. 1) показал, что в монокристалле с концентрацией индия 0,4 ат.% положения Оже-пиков этого элемента соответствуют энергиям $E_1 = 400$ и $E_2 = 406$ эВ (здесь и далее точность приводимых экспериментальных значений энергий Оже-пиков составляет ± 1 эВ). На спектре образца с $N_{\text{In}} = 0,7$ ат.%, помимо уже отмеченных линий, отчетливо наблюдается появление компонент при больших энергиях: $E'_1 \cong 403$ и $E'_2 \cong 408,5$ эВ. На спектре $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te} < \text{In} >$ с $N_{\text{In}} \cong 1,9$ ат.% эти линии становятся основными.



Р и с. 1. Электронные Оже-спектры монокристаллов $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te} < \text{In} >$ с различным содержанием индия: 0,4 ат.% (1); 0,7 ат.% (2); 1,9 ат.% (3).

Интерпретация наблюдаемого сдвига энергетических положений Оже-пиков индия производилась на основе сравнения экспериментальных спектров настоящей работы с известными табличными данными /4/. Совместный анализ показал, что спектральные линии при энергиях $E_1 = 400$ и $E_2 = 406$ эВ отвечают состоянию индия в соединениях с преимущественно ионными связями (In_2O_3 , In_2O), а при $E'_1 = 403$ и $E'_2 = 408,5$ эВ являются типичными для соединений индия с ковалентными связями (InTe , In_2Se_3 , In_2Te_3).

Согласно полученным результатам в монокристаллах твердых растворов $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ с $N_{\text{In}} < N_{\text{cr}}$ индий образует с окружающими его ионами связи ионного характера, в то время как в образцах с $N_{\text{In}} > N_{\text{cr}}$ для основной части атомов In характерен преимущественно ковалентный тип связи с ближайшим окружением.

При рассмотрении вопроса об образовании индием ковалентных связей во II концентрационной области следует иметь в виду, что в системе In-Te ковалентные связи реализуются лишь в соединениях InTe и In_2Te_3 /5/. В них основным структурным элементом является тетраэдр теллура, в центре которого находится атом индия, связанный с его ближайшим окружением sp^3 -гибридными связями /5/, характерными для ковалентных кристаллов.

Энергия атомизации (в пересчете на один атом) InTe больше соответствующей величины для In_2Te_3 /6/, что указывает на большую вероятность образования элементов кристаллической структуры последнего соединения. Предпочтительность формирования фрагментов структуры In_2Te_3 в решетке $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ обусловлена тем, что In_2Te_3 , в отличие от InTe , обладает сфалеритной структурой /5/ с параметром решетки, близким к параметру решетки $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}\langle\text{In}\rangle$.

Отметим, что образование комплексов, близких по своим кристаллохимическим параметрам к соответствующим размерам в решетке растворителя и устойчивых в широком интервале температур, характерно для сильно легированных полупроводников /7/.

По нашему мнению, формой существования фрагментов структуры In_2Te_3 в кристаллической решетке $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ являются области типа зон Гинье - Престона, когерентно сопряженные с решеткой растворителя. Именно когерентность сопряжения решеток зон и матрицы является причиной присутствия на Оже-спектрах монокристаллов $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ с $N_{\text{In}} \cong 1,9$ ат.% компонент Оже-пиков индия с энергией, отвечающей ионному типу связи (рис. 1). По-видимому, связи такого характера сохраняются у атомов In, находящихся на границах зон, в то время как индий внутри зон образует с его ближайшим окружением преимущественно ковалентные связи.

Предложенная модель формирования структурных комплексов в области $N_{In} > N_{Cr}$ позволяет сделать вывод о том, что появление обнаруженной ранее /8/ в образцах $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te<In>$ с $N_{In} \cong 4$ ат.% II фазы в виде In_2Te_3 генетически подготавливается формированием фрагментов ее структуры при меньших концентрациях индия.

Поступила в редакцию 12 октября 1984 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров О. В., Киселева К. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 4, 13 (1984).
2. Александров О. В., Киселева К. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 8, 7 (1984).
3. Карлсон Т. А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия, Л., Машиностроение, 1981.
4. M u i t e n b e r g G. E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Minnesota, 1979.
5. Медведева З. С. Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы, М., Наука, 1968.
6. Смородина Т. А., Шефталъ Н. Н. Неорганические материалы, 19, № 1, 36 (1983).
7. Фи ст у л ь В. И. В сб. Химическая связь в кристаллах, Минск, Наука и техника, 1969.
8. Александров О. В. и др. Неорганические материалы, 14, № 7, 1277 (1978).