

ИЗОСТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМЕ $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te-In$

О.В. Александров, К.В. Киселева

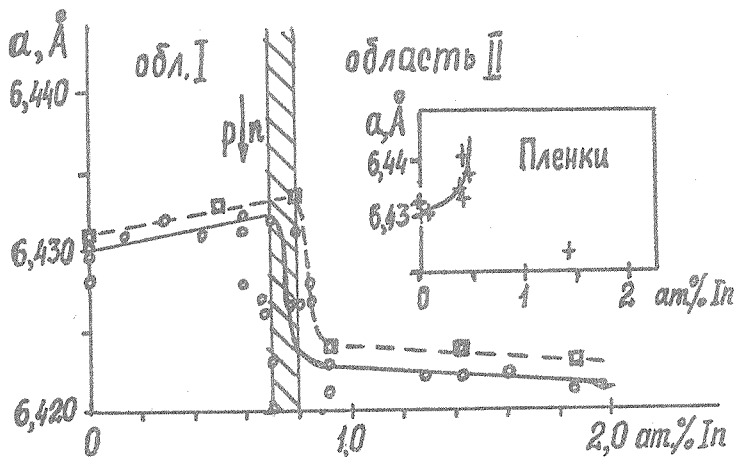
УДК 621.382

Обнаружено, что при введении индия в $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$ помимо критической концентрации индия, инвертирующей тип проводимости, существует вторая критическая точка вблизи 0,7 ат. %, где происходит изоструктурный фазовый переход от тройного легированного индием твердого раствора к четверному раствору ($Pb_{0,78}Sn_{0,22}$) $_1$ - In_y Te.

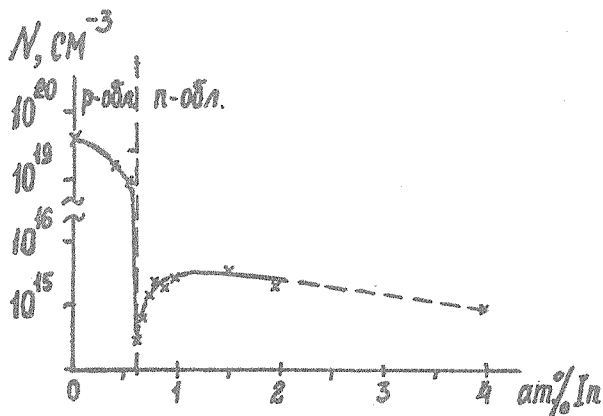
В [1] было показано, что управление типом проводимости и концентрацией носителей заряда твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0,22$) может быть осуществлено легированием примесью индия, растворяющегося в нем вплоть до ~ 2 ат.% при сохранении симметрии кристаллической решетки (типа NaCl).

Цель настоящей работы заключалась в кристаллохимической интерпретации влияния индия на электрофизические свойства $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$ на основе анализа зависимостей структурных характеристик материала от концентрации растворенного индия.

Рентгенодифрактометрические измерения параметра кубической кристаллической решетки а производились на сколах {100} монокристаллических образцов, на поликристаллах и монокристаллических эпитаксиальных слоях, выращенных методом фотостимулированной эпитаксии. Ошибка измерения Δa для монокристаллов составляла $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ Å, для поликристаллов - $\pm 5 \times 10^{-4}$ Å, для эпитаксиальных слоев - $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ Å. На монокристаллах была также измерена полуширина дифракционных кривых $\Delta(2\Theta)$ и кривых качания $\Delta\omega$ для отражений типа (h00), ошибки измерения которых не превышали $\pm 5\%$. Примесь индия вводилась в процессе кристаллизации, а его содержание в образцах определялось методом локального рентгеноспектрального анализа на микроанализаторах "Comebax" и MAP-2 с точностью не хуже $\pm 10\%$ от измеряемой величины.



Р и с. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки a монокристаллов (сплошная кривая), поликристаллов (штриховая кривая) и эпитаксиальных слоев (см. вставку) твердых растворов системы $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te} - \text{In}$ от содержания индия

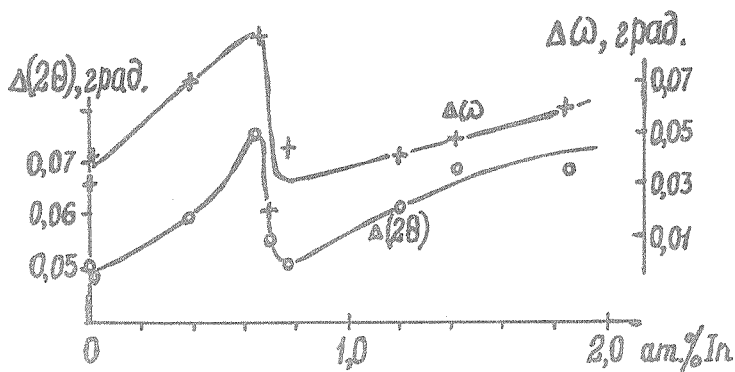


Р и с. 2. Зависимость концентрации свободных носителей в твердых растворах системы $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te} - \text{In}$ от содержания индия /1/

Результаты измерений параметра a кристаллической решетки $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}$ представлены на рис. 1. Увеличение a в первой области является экспериментальным подтверждением высказанного ранее в /1/ пред-

положения о замещении индием вакансий в подрешетке металла. Поскольку в этой области индий проявляет донорные свойства (см. рис. 2), он должен встраиваться в катионную подрешетку в зарядовом состоянии In^{3+} . Размещение ионов In^{3+} с ионным радиусом $R_3 = 0,92 \text{ \AA}$ /2/ в вакансиях с эффективным радиусом $0,6 - 0,7 \text{ \AA}$ /3/ и вызывает увеличение параметра решетки.

Резкое уменьшение a на $\sim 0,01 \text{ \AA}$ в интервале концентраций индия от 0,7 до 0,8 ат.%, (см. рис. 1) и сопровождающие его сужения дифракционных кривых и кривых качания в 1,5 и 3 раза соответственно (см. рис. 3) указывают на изоструктурный фазовый переход от легированного индием тройного раствора $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}$ к новой фазе - четверному раствору $(\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22})_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$, в котором индий лишь незначительно понижает параметр решетки и концентрацию свободных электронов (см. рис. 1 и 2). В пользу фазового перехода может также свидетельствовать следующее рассмотрение. Если предположить, что скачок параметра решетки отражает лишь ее однородную спонтанную деформацию, то можно, используя известные из литературы барические зависимости параметра $a(p)$ /4/ и ширины запрещенной зоны $E_g(p)$ /5/ для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, оценить величину ΔE_g , которая должна сопровождать скачок a . Безусловно, отождествление процесса спонтанного сжатия решетки с ее реакцией на однородное всестороннее давление содержит определенную идеализацию кристаллофизических про-



Р и с. 3. Зависимости полуширины дифракционных кривых $\Delta(2\theta)$ и кривых качания $\Delta\omega$ отражения (600) монокристаллов твердых растворов системы $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te} - \text{In}$ от содержания индия

цессов, однако это позволяет оценить знак и порядок величины ΔE_g . Расчет показывает, что $\Delta a = -0,01 \text{ \AA}$ должно было бы вызывать сужение запрещенной зоны $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ на $\sim 22 \text{ мэВ}$. Однако по литературным данным ширина запрещенной зоны этого материала не изменяется при легировании индием вплоть до $\sim 2 \text{ ат.}\%$ или даже увеличивается /2,6/.

Поведение индия в области четверного раствора нельзя объяснить его акцепторными (или амфотерными) свойствами. Действительно, в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ индий может быть акцептором только в зарядовом состоянии In^{1+} с ионным радиусом $R_1 = 1,30 \text{ \AA}$ /2/. Встраивание таких ионов в узлы подрешетки металла должно было бы увеличить параметр решетки, что не наблюдается в нашем эксперименте (см. рис. 1). Поскольку состояние In^{2+} в решетке узкозонных полупроводников с высокой диэлектрической проницаемостью энергетически невыгодно /2/, наиболее вероятным зарядовым состоянием индия и во второй концентрационной области мы должны считать состояние In^{3+} , которое, как было уже указано, обладает донорными свойствами по отношению к катионной подрешетке соединения. Наблюдаемое же в эксперименте "акцепторное" поведение примеси, по-видимому, следует объяснять связыванием части электрически активных ионов In^{3+} со сверхстехиометрическим теллуром /7/, приводящим к образованию фрагментов кристаллической структуры $(\text{In}^{3+})_2(\text{Te}^{2-})_3$ (фазы предвыделения), в которой три валентных электрона индия образуют химические связи с атомами теллура. Заметим, что именно соединение In_2Te_3 выделяется в виде второй фазы в образцах с $N_{\text{In}} > 2 \text{ ат.}\%$ /1/. Следовательно, во всем исследованном интервале концентраций (0 – 2 ат.%) индий входит в катионную подрешетку теллурида свинца-олова в зарядовом состоянии In^{3+} .

Таким образом, в пределах растворимости индия в решетке $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}$ помимо установленной ранее критической концентрации $\sim 0,6 \text{ ат.}\%$, где инвертируется тип проводимости от р к п /1/, существует вторая критическая точка $\sim 0,7 \text{ ат.}\%$, вблизи которой происходит изоструктурный фазовый переход (предположительно 2-го рода) от тройного легированного индием твердого раствора к четверному раствору $(\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22})_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$ ($y \geq 0,7 \text{ ат.}\%$).

Поступила в редакцию 19 октября 1983 года.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.В. Александров и др., Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 14, № 7, 1277 (1978).
2. Б.Я. Мойжес, И.А. Драбкин. сб. "Проблемы современной физики", "Наука", Л., 1980 г., с. 128.
3. Н.И. Дзюбенко и др., Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 19, № 9, 1457 (1983).
4. Л.Ф. Верещагин, С.С. Кабалкина, "Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении", "Наука", М., 1979 г., с. 120.
5. J. Meingailis, J. Phys. Chem. Sol. (Suppl) 32, 407 (1971).
6. Б.А. Акимов и др., ФТП, 15, № 11, 2232 (1981).
7. Т.Я. Смородина, Н.Н. Шефталъ, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 19, № 1, 36 (1983).