

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ В СИСТЕМЕ $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te-In$

О.В. Александров, К.В. Киселева

УДК 539.26

Рентгенодифрактометрические исследования поликристаллов системы $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te-In$ в интервале температур 10-300 К позволили установить симметрию их низкотемпературных полиморфных модификаций и рассчитать параметры кристаллических решеток новых фаз.

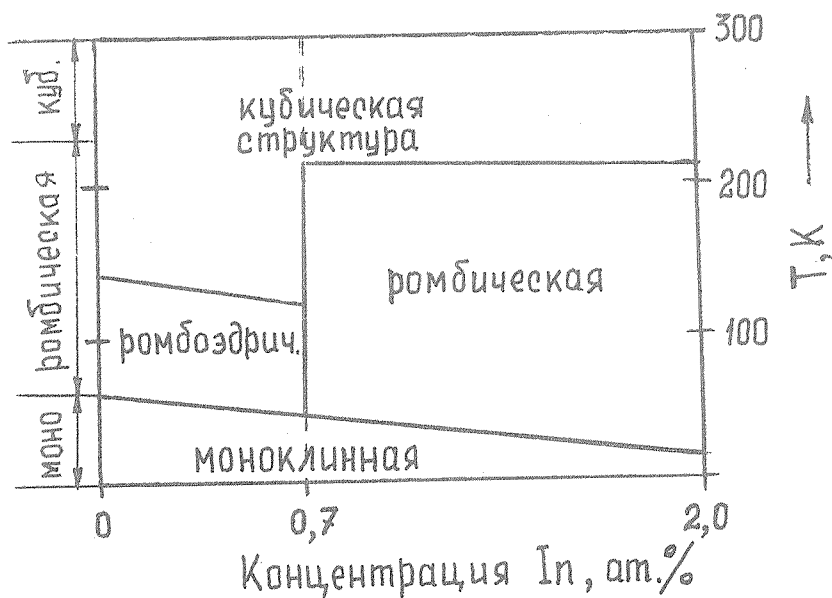
В работе /1/ методом низкотемпературной рентгеновской дифрактометрии впервые было установлено существование в монокристаллах твердого раствора $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$ трех структурных фазовых переходов (предположительно 2-го рода) вблизи 60, ~ 140 и 230 К, а затем исследовано влияние индия (в интервале концентраций 0÷2 ат.%) на систему этих переходов /2/. Было установлено, что In понижает по сравнению с нелегированным монокристаллом число структурных фазовых переходов, подавляя неустойчивость кристаллической решетки вблизи 200 К у тройных растворов ($N_{In} < 0,7$ ат.%) и в области температуры Дебая (~ 140 К) у четверных ($N_{In} > 0,7$ ат.%) .

Попытки расшифровать структуру низкотемпературных модификаций монокристаллов системы $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te-In$ с помощью четырехкружного автоматического дифрактометра оказались безуспешными из-за недостаточного совершенства их кристаллической решетки, а использованная нами в /1,2/ методика исследования монокристаллов принципиально не позволяла определить маршрут изменения симметрии решетки в результате фазовых переходов через указанные критические точки. В связи с этим в настоящей работе были выполнены дифрактометрические исследования поликристаллических образцов $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$, нелегированных и содержащих индий в концентрациях 0,3; 0,85; 1,9 ат.%.

Порошкограммы были получены при температурах 300, 197, 78 и 10 К на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием гелиевого криостата. Для увеличения чувствительности к малым искажениям кристаллической решетки стандартный радиус (180 мм) промышленного рентгеновского гониометра ГУР-5 был увеличен до 335 мм, при этом горизонтальная расходимость падающего на образец рентгеновского излучения не превышала 1 угл.мин.

Поликристаллы были приготовлены путем растирания выращенных по методу Бриджмена монокристаллов /3/ и последующего отжига порошков в течение 20 час при температуре 250 °С для снятия внесенных при растирании упругих напряжений кристаллической решетки.

Известно, что понижение симметрии решетки сопровождается расщеплением ряда рентгенодифракционных линий /4/, величина которого определяется степенью деформации исходной кристаллической решетки. В случае малых деформаций кристаллической решетки удастся зарегистрировать лишь изменение формы профилей линий, что и имело место в настоящей работе. Поэтому для определения характера изменения кристаллической структуры поликристаллов системы $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te-In$ в результате фазовых превращений был выполнен прецизионный анализ профилей линий типа $(h00)$, $(hh0)$, (hhh) , (hkk) . Это позволило однозначно установить вид их расщепления и с использованием результатов теории гомологии /5/ расшифровать сингонии низкотемпературных модификаций (рис. 1).



Р и с. 1. Диаграмма низкотемпературного полиморфизма в системе твердых растворов $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te-In$

Таблица. Параметры элементарных ячеек (Å) полиморфных модификаций твердых растворов системы $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te-In$.

Содержание In в $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$, ат.%				
T, К	0	0,3	0,85	1,9
	Нелегированный тв. раствор	Тройной раствор		Четверной раствор
300	a = 6,431	a = 6,432 Кубическая	a = 6,424	a = 6,423
200	a = 4,537 b = 4,540 c = 6,416 Ромбическая	a = 6,417 Кубическая	a = 4,540 b = 4,536 c = 6,412	a = 4,533 b = 4,535 c = 6,413 Ромбическая
80	a = 4,523 b = 4,532 c = 6,407 Ромбическая	a = 4,531 a = 59,97° Ромбоэдрическая	a = 4,528 b = 4,529 c = 6,402	a = 4,523 b = 4,525 c = 6,407 Ромбическая
10	a = 4,528 b = 4,522 c = 12,798 $\beta = 89,93^\circ$	a = 4,530 b = 4,528 c = 12,812 $\beta = 89,98^\circ$ Моноклиная	a = 4,526 b = 4,522 c = 12,796 $\beta = 89,85^\circ$	a = 4,527 b = 4,522 c = 12,796 $\beta = 89,94^\circ$

Примечание. Линейные и угловые параметры элементарных ячеек рассчитаны с точностью соответственно $\pm 0,002 \text{ \AA}$ и $\pm 0,02^\circ$.

В табл. 1 представлены рассчитанные из дифрактограмм параметры элементарных ячеек поликристаллов при температурах 295, 197, 78 и 10 К. Параметры ромбических и ромбоэдрических фаз уточнены по методу наименьших квадратов с ошибкой $\pm 0,002 \text{ \AA}$.

Итак, в настоящей работе впервые установлены последовательности температурного изменения симметрии кристаллических решеток поликристаллов системы $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te-In$. В нелегированном $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$ и четверном растворе $(Pb_{0,78}Sn_{0,22})_{1-y}In_yTe$ ($N_{In} > 0,7$ ат.%) эта последователь-

ность имеет вид кубическая → орторомбическая → моноклиная, тогда как в тройном легированном индием растворе — кубическая → ромбоэдрическая → моноклиная.

Таким образом, In не только понижает число структурных фазовых переходов, но и влияет на характер низкотемпературной неустойчивости тройных и четверных растворов.

В заключение необходимо отметить, что перенесение полученных результатов на случай монокристаллов правомерно лишь при условии, что процесс приготовления поликристаллов не изменяет температурной зависимости термодинамического потенциала исследуемых материалов.

Поступила в редакцию 8 февраля 1984 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.В. Александров, К.В. Киселева, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 4, 18 (1984).
2. О.В. Александров, К.В. Киселева, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 4, 13 (1984).
3. О.В. Александров и др., Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 14, № 7, 1277 (1978).
4. В.А. Финкель. Низкотемпературная рентгенография, "Металлургия", М., 1971 г.
5. В.И. Михеев. Гомология кристаллов, Гостоптехиздат, Л., 1961 г.