

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В PbSnSe

О. В. Александров, К. В. Киселева

УДК 548.732

При исследовании структуры твердого раствора $\text{Pb}_{0,57}\text{Sn}_{0,43}\text{Se}$ в интервале температур 10–300 К методом энергодисперсионного анализа дифрагированных рентгеновских лучей обнаружен структурный фазовый переход. Рассчитаны параметры ячейки новой орторомбической фазы. Показана возможность использования энергодисперсионного дифрактометра для исследования кинетики быстротекающих процессов.

1. Введение. Известно, что псевдобинарная система $\text{PbSe} - \text{SnSe}$ не образует непрерывного ряда твердых растворов, поскольку состоит из соединений, относящихся к различным структурным типам. Согласно /1/ при комнатной температуре для сплава $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ в области составов $0 < x < 0,43$ характерна кубическая решетка, тогда как в области составов $0,75 < x < 1$ этот сплав кристаллизуется в орторомбической решетке.

Впервые указание на существование низкотемпературного фазового превращения в сплаве $\text{Pb}_{0,58}\text{Sn}_{0,42}\text{Se}$ было получено в /2/, где вблизи 250 К авторы наблюдали скачкообразное изменение электропроводности и ширины запрещенной зоны этого материала. Однако на основании электрофизических измерений авторы не могли определить тип новой структуры. В связи с этим нам представлялось целесообразным выполнить прямые структурные исследования этого сплава в интервале температур от 300 до 10 К.

2. Методика эксперимента. В работе использовался сравнительно новый метод энергодисперсионного анализа дифрагированных рентгеновских лучей, который впервые был осуществлен в 1968 г. /3/.

В отличие от стандартного дифрактометрического метода, основанного на исследовании углового распределения дифрагированных

рентгеновских лучей с постоянной длиной волны, в этом методе реализуется иной метод определения межплоскостных расстояний d_{hkl} кристаллической структуры, заключающийся в исследовании энергетического спектра дифрагированных рентгеновских лучей (совокупности E_{hkl}) при постоянном угле 2θ между падающими и дифрагированными лучами.

Уравнение Вульфа-Брэгга в этом случае трансформируется к виду:

$$E_{hkl} = \frac{6,199}{d_{hkl} \sin \theta} \text{ (каВ)}.$$

Из уравнения следует, что при взаимодействии полихроматического излучения с кристаллической решеткой исследуемого материала в направлении угла 2θ будет дифрагировать лишь то излучение, энергия которого удовлетворяет этому уравнению. Спектральный анализ дифрагированного излучения позволяет извлечь набор характерных для исследуемого кристалла межплоскостных расстояний d_{hkl} и, следовательно, получить информацию о его кристаллической структуре.

Использованный в работе энергодисперсионный дифрактометр был создан нами на основе стандартного источника рентгеновских лучей (ВИП-2-50-60 с рентгеновской трубкой БСВ-8-W), рентгеновского гониометра ГР-4, полупроводникового Si(Li)-детектора с энергетическим разрешением ~ 180 эВ, многоканального амплитудного анализатора на 4096 каналов и соединенной с ним системы вывода информации. С целью упрощения обработки экспериментальных данных была установлена зависимость между номером канала амплитудного анализатора и энергий регистрируемых квантов, для чего производилась калибровка шкалы прибора по линиям радиоактивного источника ^{55}Fe , характеристического излучения с трубки с W-анодом ($W\text{L}\beta_1$ и $W\text{L}\gamma_1$) и ряду флуоресцентных рентгеновских линий, неизбежно появляющихся при облучении исследуемого образца полихроматическим рентгеновским излучением.

Гелиевый кристат, на хладопроводе которого фиксировался образец, помещался на специальное истирочное устройство, которое, в свою очередь, укреплялось на рентгеновском гониометре. Температура образцов могла изменяться от 300 до 10 К. Рабочий угол ($16,980 \pm 0,005^\circ$) был выбран таким, чтобы не происходило наложения дифракционных линий $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ на флуоресцентные линии

исследуемого образца и характеристические линии анода трубки.

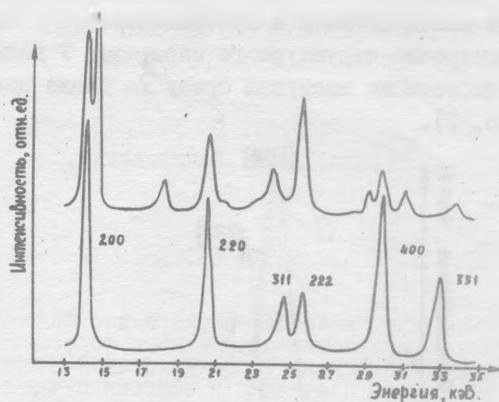
Относительная точность измерения межплоскостных расстояний d_{hkl} , определяемая энергетическим разрешением детектора, стабильностью работы усилителя и амплитудного анализатора, толщиной брэгговских рефлексов (последняя, в свою очередь, зависит от геометрических и физических aberrаций /4/), в интервале энергий 10 ± 40 кэВ составляла $\sim 0,02\%$. При этом время регистрации нескольких порядков отражения от монокристаллов было около 10 с, а время регистрации полной дифракционной картины от поликристаллов не превышало 3 ± 5 минут.

В работе исследовались моно- и поликристаллы $Pb_{0,57}Sn_{0,43}Se$. Монокристаллические образцы (пластины) выкальчивались по плоскостям спайности $\{100\}$ из монокристаллических слитков. Поликристаллы получались путем растирания монокристаллов и последующего отжига полученного порошка, так как было обнаружено, что обычное растирание кубических монокристаллов такого состава в агатовой ступке вызывает в них структурное превращение, и лишь многочасовой отжиг при $200^\circ C$ возвращает кристаллическую решетку в исходную кубическую сингонию (рис. 1, верхняя и нижняя кривая).

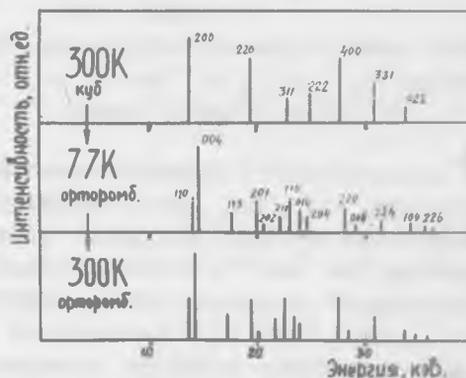
3. Результаты измерений. Монокристаллы и отожженные поликристаллы $Pb_{0,57}Sn_{0,43}Se$ имели при 300 К кубическую решетку типа NaCl с параметром $a = 6,072 \pm 0,001 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с известными данными (см., например, /5/).

Исследования структуры этого сплава в интервале от 300 до 10 К показали, что вблизи 200 К происходит лишь одно структурное превращение, сопровождающееся резким понижением симметрии кристаллической решетки. Так, при этой температуре спектрограммы поликристаллических образцов претерпевали коренную перестройку, а затем оставались неизменными (за исключением слабого смещения линий по шкале энергий вследствие изменения температуры) вплоть до 10 К (см. рис. 2). На спектрограммах монокристаллов, содержащих при $T > 200$ К лишь отражения типа $(h00)$, появлялись дополнительные максимумы (см. рис. 3, верхняя и нижняя кривые), интенсивность которых по мере понижения температуры увеличивалась. Последнее позволяет предположить, что обнаруженный структурный переход является фазовым переходом I-го рода.

Обнаружен гистерезис структурного превращения, проявляющийся

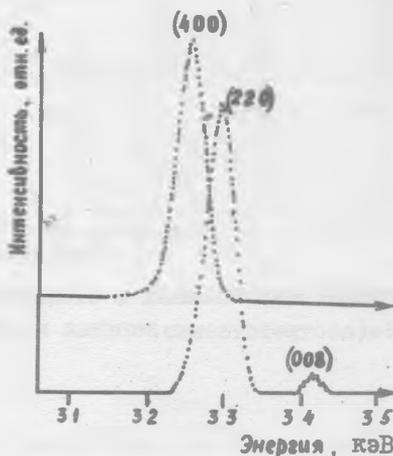


Р и с. 1. Спектрограммы неотожженных и отожженных поликристаллов $Pb_{0,57}Sn_{0,43}Se$ (соответственно верхняя и нижняя кривые)



Р и с. 2. Проиндексированные штрихрентгенограммы поликристаллов $Pb_{0,57}Sn_{0,43}Se$, полученные на разных стадиях термоцикла (при 300, 77 и 300 К)

по-разному в моно- и поликристаллах. В монокристаллах после первичного цикла охлаждения-нагрев структурный переход был обратимым, и лишь в результате повторных термоциклов, помимо сильного растрескивания монокристалла и превращения его в поликристалл, развивался гистерезис структурного перехода. У поликристаллических порошков гистерезис наступал сразу же после первого термоцикла (см. рис. 2).



Р и с. 3. Участок спектрограммы ориентированного по плоскости $\{100\}$ монокристалла $\text{Pb}_{0,57}\text{Sn}_{0,43}\text{Se}$ при 300 и 77 К (соответственно верхняя и нижняя кривые)

Вследствие использованной в работе рентгенооптической схемы расшифровка структуры $\text{Pb}_{0,57}\text{Sn}_{0,43}\text{Se}$ проведена по спектрограммам поликристаллических образцов. Все линии (порядка двадцати) были проиндексированы (см. рис. 2) в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 4,387 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 4,274 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $c = 11,728 \pm 0,005 \text{ \AA}$. В соответствии с условиями погасания эта орторомбическая структура, по-видимому, относится к пространственной группе $Pcnc$, а не к $Pcmm$, к которой принадлежит SnSe /6/.

Сопоставлением спектрограмм рис. 1 и рис. 2 нетрудно убедиться в том, что идентичную орторомбическую структуру приобретает кубическая решетка исследуемого сплава в результате приложения механических воздействий.

Таким образом, структурный переход $\text{Pb}_{0,57}\text{Sn}_{0,43}\text{Se}$ из кубической сингонии в орторомбическую возникает при охлаждении до 200 К и в результате механических воздействий при $T > 200$ К, причем переход обладает сильным гистерезисом.

В заключение авторы выражают благодарность И. В. Кучеренко за любезное предоставление монокристаллов и полезное обсуждение результатов.

Поступила в редакцию
3 октября 1979 г.

Л и т е р а т у р а

1. A. I. Strauss, Trans. Metallurg. Soc. AIME 1968, 242, No 3, 354 (1968).
2. I. V. Kutcherenko, V. N. Moiseenko, A. P. Shotov, B. A. Volkov, K. V. Vyatkin, Proc. of 14th Int. Conf. on Semicond. (Edinburg) 1979, p. 449.
3. B. C. Geissen, G. E. Gordon, Science, 159, 973 (1968).
4. Д. М. Хейкер, Кристаллография, 23, вып. 6, 1288 (1978).
5. I. C. Wooley, O. Beralo, Mat. Res. Bull., 3, No 5, 445 (1968).
6. R. F. Brebrik, E. Cubner, J. Chem. Phys., 36, 1283, (1962).