

УДК 539.26

© 1993

## СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Cd, Mg, Mn)Te

А. А. Вайполин

Дифрактометрическим исследованием выявлена микродвойниковая структура образцов кристаллов. Определены параметры структур. Найдена тенденция к упорядочению в размещении атомов металлов по типу структуры фаматинита. Сделан вывод о том, что и в исследованных кристаллах динамика, температурные изменения межатомного взаимодействия, к которым добавляется специфика взаимодействия в многокомпонентных системах, приводят к появлению доменных цепочек.

Анализ параметров структуры твердого раствора соединений  $A^3B^5$  [1] заставил выйти за рамки сложившихся о ней представлений. Характер структуры во многом обусловлен теми особенностями состояния системы остовов атомов и валентных электронов, которые сейчас не могут быть выведены и описаны теоретически методами квантовой химии. Поэтому насущным остается выяснение закономерностей формирования структур многокомпонентных фаз со статистическим чередованием атомов в одной позиции, что требует изучения достаточно большого круга объектов.

В настоящей работе исследованы аналоги твердых растворов  $A^3B^5$  — твердые растворы между соединениями  $A^2B^6$  с участием переходного элемента (Mn), кристаллизующиеся в структуре типа сфалерита. Рентгеновские измерения проведены по использовавшейся ранее автором методике [1–6] (схема двухкристального спектрометра), в качестве рабочей поверхности использован естественный скол кристаллов (в данном случае (110)), излучение —  $MoK_{\alpha_1}$ . Массивы структурных факторов получены на основании дифрактометрического измерения отражений с большими индексами в области  $h^2 + k^2 + l^2 = 144–288$ .

Исследованы два образца, состав которых соответствовал формулам  $Cd_{0.68}Mn_{0.25}Mg_{0.07}Te$  и  $Cd_{0.66}Mn_{0.14}Mg_{0.20}Te$ . Для первого непосредственное измерение параметра элементарной ячейки дало  $a = 6.4416 \pm 0.0001$ , а для второго  $6.4510 \pm 0.0001$  Å. Массив экспериментальных структурных факторов составил 91 независимую величину для первого и 70 — для второго.

Картина рентгеновских отражений обнаруживает в исследованных кристаллах двойникование, вообще известное для кристаллов со структурой данного типа. Это разворот на  $180^\circ$  в одной из плоскостей {111}. По отношению к сколу плоскость двойникования перпендикулярна. В выбранной установке с общей плоскостью спайности (110) плоскость ( $\bar{1}11$ ) одной части совмещается с ( $1\bar{1}1$ ) другой части. Особенность же в том, что кристалл состоит из множества микродвойников. Так, у первого образца интенсивности в паре идентичных отражений частей двойника одинаковы. Соотношение их флуктуирует при смещении отражающей области кристалла с переходом к новому отражению в пределах примерно 4%; такая однородность сохраняется по всему кристаллу. Не возникает различий и с изменением угла рассеяния. Таким образом, объемы участков той и другой ориентации одинаковы, а структуры их идентичны. Второй образец в отличие от первого содержал лишь 2–5% участков, развернутых как двойники относительно основной части кристалла. Сканирование рентгеновским пучком и

здесь показало однородность микродвойниковой структуры. У обоих образцов только одна из эквивалентных  $\{111\}$  является плоскостью двойникования.

Сходную картину микродвойниковой структуры мы наблюдали ранее на отожженных кристаллах  $\text{AgInS}_2$  [4], в которых произошел фазовый переход. Не имея прямых данных, можно только предполагать, что в кристаллах твердого раствора при их охлаждении после синтеза также происходит фазовый переход типа вюртцит—сфалерит. В отличие от  $\text{AgInS}_2$  в данном случае кристалл остается моноклинным и не рассыпается при незначительной механической нагрузке. Это можно объяснить более высокой симметрией, вследствие чего сдвиги атомных слоев в структурном превращении идут не по одному, а по трем эквивалентным направлениям, потому не суммируются, а периодически компенсируются.

Труднее связать с фазовым переходом микродвойниковую структуру второго образца, поэтому не будем исключать другие механизмы. Двойникование и родственное явление — дефекты в виде нарушения слоистости — возникают и в процессе роста кристалла. Они обусловлены особенностями межатомного взаимодействия при данной температуре. А температурный ход межатомного взаимодействия в кристалле, непосредственно проявляющийся в его структуре, носит сложный немоноклинный характер, и его параметры меняются в зависимости от атомного состава [5]. Поэтому характер двойниковой структуры кристалла может оказаться различным.

Наличие только одной системы параллельных плоскостей двойникования или всего одной плоскости в общем характерно для двойниковых кристаллов с тетраэдрической структурой. Природа неэквивалентности, казалось бы, связанных симметрией плоскостей видится в понижении симметрии и усилении асимметрии тетраэдрических связей с ростом температуры [2, 5]. В растущем кристалле ориентация таких асимметричных связей должна быть полностью или хотя бы частично коррелирована, вследствие чего понижается симметрия и всей структуры в целом; о последнем свидетельствует форма ограненных кристаллов [6]. В дальнейшем тепловое движение нарушает корреляцию, разбивая структуру на домены разной ориентации.

Перед тем как перейти к рассмотрению непосредственно атомной структуры, нужно заметить, что по самим соединениям  $\text{A}^2\text{B}^6$  нет полных данных такого уровня, чтобы можно было определить специфику, отличия принципиального характера структуры твердых растворов от структур соединений. Ниже будет рассмотрено шесть моделей структур, представляющих собой как бы ряд последовательных приближений в широком смысле. Формально по массиву экспериментальных структурных амплитуд, относящихся к данному ограниченному объему обратного пространства, при достигнутом разрешении следовало бы ограничиться определением констант температурного фактора с членами второго и более высоких порядков. Но полагая, что при комнатной температуре нет заметного ангармонизма тепловых колебаний, соответствующие изменения в отношении структурных факторов следует связать со смещениями атомных позиций. Соответственно определяются не константы температурного фактора в его ангармонической части, а позиционные параметры рассматриваемой модели. Модель 1 соответствует обычному стандартно принятому сейчас при определении структур квадратичному приближению, модель 2 — приближению третьего порядка, модели 4—6 — четвертого. Данные рассматриваемых моделей приводятся в таблице.

Итак, первая модель — это общепринятое представление о структуре типа сфалерита с симметрией  $F\bar{4}3m$ , где атомы сорта А (металла) и В (теллура) занимают четырехкратные позиции, а температурный фактор определяется общим среднеквадратичным смещением ( $u^2$ ) атома из идеальной позиции, как если бы смещения были обусловлены только суперпозицией независимых гармонических тепловых колебаний атомов. Таким образом, здесь определяются два параметра: константы температурного фактора В атомов А и В. У полученных величин (см.

№ п/п	Модель	Позиция атомов		Параметры	
		A	B	образец 1	образец 2
1	Квадратичное приближение	4 : (a) 000	4 : (c) 1/4 1/4 1/4	$B_A$ $B_B$ R	$1.87 \pm 0.01 \text{ \AA}^2$ $1.455 \pm 0.005 "$ 2.03%
2	Статистическая (подразумевается образование простых доменов)	16 : (e) xxx	4 : (c) 1/4 1/4 1/4	x	$-0.0087 \pm 0.0001$
3	«Разупорядоченный халькопирит»	16 : (e) xxx	4 : (c) и 24 : (g) 1/4 1/4 1/4 + $\Delta z$	$B_A$ $B_B$ R x $\Delta z$ $B_A$	$1.573 \pm 0.005$ $1.491 \pm 0.002$ 1.35% $-0.0089$ 0.012 $1.576 \pm 0.005$ $\text{\AA}^2$
4	«Разупорядоченный фаматинит»	16 : (e) $x_1 x_1 x_1$	16 : (e) $x_2 x_2 x_2$	Доля атомов Те в 24 : (g) R $x_1$ $x_2$ $B_A$ $B_B$ R	$1.390 \pm 0.002 "$ 64.2% 1.43% $-0.0093$ $-0.0048$ $1.546 \pm 0.005$ $1.414 \pm 0.002$ 1.34% 1.50%
5	С двухзвенными доменами	16 : (e) xxx	4 : (c) и 48 : (h) $2x 2x 0$	x $B_A$ $B_B$ Доля атомов Те в 48 : (h)	$-0.0087$ $1.614 \pm 0.007 \text{ \AA}^2$ $1.289 \pm 0.002 "$ 30%
6	«Разупорядоченный фаматинит» с двухзвенными доменами	16 : (e) $x_1 x_1 x_1$	16 : (e) $x_2 x_2 x_2$ и общее 96 : (i)	R $x_1$ $x_2$ $B_A$ $B_B$ Доля атомов Те в 96 : (i) R	1.36% $-0.0091$ $-0.0048$ $1.544 \pm 0.005$ $1.354 \pm 0.002$ 10% 20% 1.35%

таблицу) мы видим характерное для структуры типа сфалерита соотношение — среднеквадратичное смещение атомов А заметно больше [2].

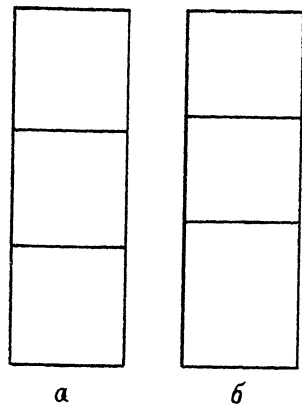
Константа ангармонического члена 3-го порядка в температурном факторе для данного типа структуры пропорциональна разности средних произведений составляющих смещений атомов А и В:  $(\overline{u_x u_y u_z})_A - (\overline{u_x u_y u_z})_B$ . Этим характеризуется анизотропия смещений; произведение составляющих максимально, когда атом смещается по  $\langle 111 \rangle$ . Эффект хорошо объясняется упоминавшимся выше температурным изменением конфигурации связей, в результате которого атом металла смещается из точки  $\bar{4}3m$  и занимает одну из близкорасположенных симметрично-эквивалентных позиций [2]. Формально структура становится статистической, но корреляция смещений позиций соседних атомов ведет к образованию доменов. Соответственно сказанному нужно положить  $(\overline{u_x u_y u_z})_B = 0$ , а полагая, что смещения позиций атомов А происходят вдоль осей третьего порядка, т. е. из 4 : (а) в 16 : (е), позиционный параметр брать как  $x = (\overline{u_x u_y u_z})^{1/3}$ . Переход к этой, второй, модели (см. таблицу) с уточнением методом наименьших квадратов (МНК) констант температурного фактора  $B_A$  и  $B_B$  и позиционным параметром  $x$ , уточненным варьированием, существенно снижает  $R$ -фактор и сближает величины  $B_A$  и  $B_B$ .

В более общем случае динамическое изменение конфигурации связей смещает атом металла и с оси третьего порядка, оставляя его в зеркальной плоскости, т. е. в позицию 48 : (h)  $xxz$  [5]. Для первого образца проведены расчеты с варьированием  $z/x$ , но с сохранением прежней величины  $\overline{u_x u_y u_z}$ . В пределах  $z/x = 2/3 \div 3/2$   $R$ -фактор меняется менее чем на 0.01%, при  $z/x = 2$   $R$ -фактор возрастает до 1.38%.  $B_A$  также немного меняется, поскольку добавка среднеквадратичного смещения от сдвига позиций определяется величиной  $(2x^2 + z^2)/3$  и минимальна при  $z = x$ . Однако даже при  $z = 2x$  это еще не приводит к дальнейшему существенному выравниванию значений  $B_A$  и  $B_B$ . Основным итогом имеем: при комнатной температуре динамическая деформация геометрии связей заметно не отличается от тригональной, и в дальнейшем этим отличием мы пренебрежем.

Следующим встает вопрос о смещении атомных позиций вследствие различия длин связей; до сих пор оно неявно учитывалось в константе температурного фактора. В нашем случае имеются три вида связей: Cd—Te, Mg—Te и Mn—Te. Упростим задачу, пользуясь тем, что тетраэдрические радиусы магния и марганца близки — 1.40 и 1.39 Å, но заметно отличаются от радиуса кадмия — 1.48 Å, и априорно можно лишь с известным приближением оценить длины связей. Для приближенной оценки смещений атомных позиций примем длины связей Mg—Te и Mn—Te равными 2.71, а Cd—Te — 2.80 Å. Предположим по аналогии с твердым раствором между арсенидами галлия и индия [1], что имеется тенденция к упорядоченному по типу халькопирита размещению атомов металла, т. е. в окружение атома теллура входят два атома кадмия и два атома магния или марганца, что смещает его позицию по направлению одной из основных осей. Для образца 1 (см. выше состав) атомы Mg и Mn составляют 32% всех атомов А. Для формирования «халькопиритных» областей надо добавить равное количество атомов кадмия; оставшиеся атомы Cd образуют области «чистого теллурида кадмия». Расчет по такой модели (третья в таблице) со смещением 64% атомов Те в областях «разупорядоченного халькопирита» дает увеличение  $R$ -фактора, хотя оно невелико.

В рассмотренной модели связи плохо укладываются в решетку с данным размером элементарной ячейки. Ячейка слишком тесна для связей 2.80 Å в областях «чистого теллурида кадмия» и велика для областей «разупорядоченного халькопирита». Соразмерность могла бы быть достигнута за счет деформации ячеек, известного тетрагонального сжатия и растяжения, так, чтобы структура содержала разноориентированные сверхструктурные ячейки, состоящие из рас-

Схематическое изображение сверхструктурной ячейки, состоящей из двух подструктурных тетрагонально сжатых и одной растянутой (а) в сопоставлении с тремя ячейками средней решетки (б).



тянутых и сжатых подструктурных (см. рисунок). Но теперь появляются сравнительно большие сдвиги атомов в направлении осей относительно исходных позиций средней решетки. Соотношение структурных факторов этого не подтверждает.

Среди атомов металла в составе образцов преобладает доля кадмия. Поэтому в окружении атомов теллура чаще всего можно ожидать три атома кадмия и один атом магния или марганца. Подобная координация встречается в структурах соединений, в частности у хорошо известного фаматинита  $Cu_3SbS_4$ , где в окружение атомов серы входят три атома меди и один атом сурьмы. Поэтому рассматриваемую ниже модель (четвертая в таблице) логично назвать «разупорядоченный фаматинит» по аналогии с уже рассмотренной типа «разупорядоченный халькопирит». Если пренебречь температурным смещением позиций атомов металлов, атом теллура в рассматриваемой координации сместится вдоль оси третьего порядка, что и было принято в расчете. Тогда связи лучше укладываются в решетку, а смещения позиций теллура меньше, чем в предыдущей модели. Теперь  $(u_x u_y u_z)_B \neq 0$ . Поэтому после оценки по длинам связей сдвига атомов теллура позиционным параметром  $x_2$  старое значение позиционного параметра атомов А —  $x$  было пересчитано на новое  $x_1 = (x^3 + x_2^3)^{1/3}$ . Перераспределение суммарного среднего произведения составляющих смещений практически не сказалось на соотношении структурных факторов. Последнее, таким образом, мало чувствительно к ошибкам в определении  $x_2$  вследствие использования неточных значений длин связей и того, что смещение не усреднялось по всем атомам теллура, включая имеющие иную координацию.  $R$ -фактор при расчетах с данной моделью остается тем же, что и в случае первой статистической модели (ср. в таблице данные по второй и четвертой модели).

При исследовании твердого раствора  $(Ga, In)As$  [1] пришлось ввести понятие о не встречающихся ранее конструкциях — доменных цепочках. Образование простых доменов — областей с одинаковым по направлению (и величине) смещением позиций атомов металла — несомненно есть проявление тенденции к упорядочению в статистической структуре, где число позиций больше числа размещаемых в них атомов. Сочленение доменов в цепочки — следующая стадия единого процесса регуляризации статистической структуры, который, однако, уже нельзя назвать упорядочением в обычном смысле. Явление представляет интерес хотя бы в силу новизны и неисследованности, обнаружено в структуре твердого раствора, поэтому следует примерить модель с доменными цепочками и к структуре объектов данной работы.

Схема формирования доменных цепочек подробно описана в [1]. На первом этапе расчетов (пятая модель в таблице) смещение позиций теллура вследствие различия длин связей учитывалось только в квадратичном приближении в процессе определения  $B_B$ . Как и в [1], вначале проведены расчеты с двухзвенными цепочками. В этом случае в формальном описании структуры, где атомы А размещены в  $16 : (e) xxx$ , часть атомов теллура переходит из позиции  $4 : (c)$  в  $48 : (h) x_2 x_2 z_2$ , причем  $x_2 = 2x$  и  $z = 0$ . При расчете структурных амплитуд значение позиционного параметра  $x$  просто принято равным найденному ранее (вторая модель). Доля атомов Те, переходящих в  $48 : (h)$ , определялась и путем прямого варьирования, и МНК, а  $B_A$  и  $B_B$  уточнялись МНК. Изменение доли смещенных атомов теллура довольно слабо влияет на величину  $R$ -фактора, имеющего

широкий максимум. Так, для первого образца увеличение этой доли до 40% увеличивает  $R$ -фактор лишь до 1.37% (ср. с величинами, приведенными в таблице). Точка минимума попадает в интервал 10—15%. Здесь переход к модели с двухзвенными цепочками почти не уменьшает  $R$ -фактор, так как доля смещенных атомов мала и усредненная по всем атомам анизотропия смещений почти не влияет на структурные факторы. В случае второго образца уменьшение  $R$ -фактора более заметно, его минимум, соответствующий 28—30% смещенных атомов Te, выражен более резко. Различие поведения  $R$ -фактора можно понять, приняв во внимание, что влияние анизотропии смещений на структурные факторы может быть описано добавлением в температурный фактор члена 4-го порядка. Грубо говоря, если смещение, усредненное по всем атомам, увеличилось в два раза, эффект увеличится в 16 раз.

Для решения вопроса, образуются ли более длинные цепочки, проведены расчеты с трехзвенными цепочками. В этом случае часть атомов А будет иметь смещения позиций  $3x\bar{x}\bar{x}$  или эквивалентные. Такая модель не дает дальнейшего снижения  $R$ -фактора. Заметного числа более длинных цепочек, по-видимому, не образуется.

Модель с двухзвенными цепочками хорошо объединяется с моделью «разупорядоченный фаматинит», только минимуму  $R$ -фактора соответствует образование меньшего количества цепочек: у первого образца второе звено формирует около 10%, у второго — немного более 20% атомов теллура (шестая модель). Как и при переходе от второй к четвертой модели, перераспределение  $u_x u_y u_z$  и здесь не влияет на соотношение структурных факторов. Изменение коэффициента при члене четвертого порядка невелико, чтобы заметно повлиять на это соотношение, и компенсируется небольшим изменением  $\bar{u}^2$ .

Таким образом, формирование доменных цепочек, по-видимому, не есть исключительной редкости явление, а вообще характерно для твердых растворов с изовалентным замещением, кристаллизующихся в структуре типа сфалерита, хотя доля таких образований может быть различной. Впрочем, не видно оснований исключать менее симметричные тетраэдрические структуры сложных соединений. Так, в ограненном кристалле твердого раствора соединений  $A^1V^3C_2^6$  была обнаружена кажущаяся слишком большой аномальная анизотропия, связываемая с остаточной преимущественной ориентацией доменов [6], что, возможно, и обусловлено образованием доменных цепочек.

Также появляется основание полагать, что для твердых растворов характерна тенденция к упорядочению, только преобладающий мотив чередования замещающих друг друга атомов меняется в зависимости от соотношения их количеств и определяющим является геометрический фактор.

#### Список литературы

- [1] Вайполин А. А., Пуляевский Д. В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3. С. 36—40.
- [2] Вайполин А. А. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 3. С. 608—609.
- [3] Vайpolin A. A. // Cryst. Res. & Technol. 1983. V. 18. N 3. P. 415—421.
- [4] Vайpolin A. A., Rud' Yu. V., Rozhdestvenskaya I. V. // Cryst. Res. & Technol. 1988. V. 23. N 3. P. 337—341.
- [5] Вайполин А. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 37—40.
- [6] Вайполин А. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2086—2089.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
9 марта 1992 г.  
В окончательной редакции  
17 июля 1992 г.