

УДК 621.315.592

## Микродеформация кристаллической решетки твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$

© М.К. Шаров<sup>¶</sup>, К.А. Кабанова

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

(Получена 13 марта 2014 г. Принята к печати 31 марта 2014 г.)

Анализом физического уширения рентгеновских рефлексов определена микродеформация кристаллической решетки твердых растворов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  в зависимости от содержания брома. Обнаружено, что она увеличивается при введении брома от 0.188% (у нелегированного  $\text{PbTe}$ ) до 0.283% у  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  при  $x = 0.02$ . При дальнейшем увеличении содержания брома микродеформация остается постоянной.

### 1. Введение

Разнообразные дефекты кристаллической решетки, в том числе примесные атомы, приводят к непостоянству расстояний между атомными плоскостями, что вызывает микродеформацию. Кристаллы  $\text{PbTe}$  и твердые растворы  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  относятся к кубической сингонии. Для них микродеформация кристаллической решетки определяется как анизотропная величина  $\varepsilon = \Delta a/a_0$ , где  $\Delta a$  — средняя величина отклонения периода от его среднего значения  $a_0$ .

Твердые растворы галогенов в  $\text{PbTe}$  могут обладать высокой концентрацией электронов, что позволяет использовать их для создания фотодиодов инфракрасного диапазона и термоэлементов [1–4]. Общеизвестно, что степень совершенства кристаллической структуры сильно влияет на свойства полупроводниковых материалов, особенно на подвижность свободных носителей заряда и теплопроводность. Обе эти характеристики очень важны для создания вышеупомянутых приборов. Полный контроль качества кристаллической структуры полупроводниковых материалов невозможен без учета микродеформации кристаллической решетки.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния легирующей примеси брома на микродеформацию кристаллической решетки твердых растворов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$ .

### 2. Методика эксперимента

Синтез твердых растворов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  проводили в кварцевых вакуированных ампулах. В качестве исходных компонентов использовали реактивы корпорации Sigma-Aldrich высокой степени чистоты: металлический свинец 99.9995%, теллур элементарный 99.999%, дибромид свинца безводный 99.999%.

Шихту подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 1100°C в течение 6 ч, после чего выращивали монокристаллы методом направленной кристаллизации. Содержание брома в полученных образцах контро-

лировали методом локального рентгеноспектрального анализа при помощи приставки INCAx-sight для сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6380LV.

По данным работы [5], растворимость брома  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  соответствует величине около  $x = 0.06$ . В настоящей работе использовались образцы, где  $x = (0.005–0.056)$ .

Рентгеновская дифрактометрия проводилась на дифрактометре PANalytical EMPYREAN с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ . Прибор оснащен гибридным  $\text{Ge}\{111\}$  монохроматором на первичном пучке. Измерения углов проводились с шагом 0.01° по  $2\theta$ .

Величина микродеформации  $\varepsilon$  связана с физическим уширением рефлексов  $\beta(2\theta)$  следующим выражением [6,7]:

$$\beta(2\theta) = 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta). \quad (1)$$

Как видно из (1),  $\beta(2\theta)$  пропорционально  $\operatorname{tg}(\theta)$ , однако следует иметь в виду, что не только микродеформация, но и наличие дислокаций может приводить к уширению рефлексов пропорционально  $\operatorname{tg}(\theta)$ . Поэтому необходим независимый анализ этих факторов.

Для нахождения физического уширения необходим учет инструментальных факторов. Для этого проводилось измерение полной ширины синглетных рефлексов на половине высоты (FWHM - full width at half maximum) высокосовершенной кристаллической фазы, в качестве которой использовали монокристаллический кремний. Для получения максимального числа рефлексов из монокристаллов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  и кремния приготавливали порошковые препараты. Микроскопический контроль размера частиц кремния и твердых растворов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  после размалывания показал, что их размеры исключают возможность уширения рентгеновских рефлексов за счет размерного фактора.

Использование в настоящей работе монохроматического излучения облегчает нахождение FWHM. Однако при малой интенсивности рентгеновских рефлексов их качество недостаточно для непосредственного нахождения FWHM из-за высокого уровня шумов. В таких случаях используют различные сглаживающие функции. В настоящей работе использовали функцию псевдо-Фойгта,

<sup>¶</sup> E-mail: Sharov-MK@mail.ru

представляющую собой линейную комбинацию функций Гаусса  $G(2\theta)$  и Лоренца  $L(2\theta)$  [8,9]:

$$PV(2\theta) = A[(1 - \eta)G(2\theta) + \eta L(2\theta)], \quad (2)$$

где  $\eta$  — удельная доля функции Лоренца,  $A$  — нормирующий множитель.

Если профили рефлексов описываются распределением Гаусса, то их физическое уширение находится как  $\beta_G = (\text{FWHM}_S^2 - \text{FWHM}_E^2)^{1/2}$ , а если распределением Лоренца, то  $\beta_L = \text{FWHM}_S - \text{FWHM}_E$  (где  $\text{FWHM}_S$  и  $\text{FWHM}_E$  соответствуют исследуемому образцу и эталону) [6,7]. При использовании функции псевдо-Фойгта  $\beta(2\theta)$  лежит между  $\beta_G$  и  $\beta_L$ . В начальном приближении можно считать, что вклады этих двух составляющих равны вкладом функций Гаусса и Лоренца в (2), тогда

$$\beta(2\theta) = (1 - \eta)\beta_G + \eta\beta_L. \quad (3)$$

В выражении (3) подразумевается, что измерения ширины линий образца и эталона происходят при одинаковых углах отражения, что, вообще говоря, невозможно для фаз с разной кристаллической структурой, поэтому использовали аппроксимацию зависимости FWHM рефлексов эталона и образцов от угла дифракции по формуле Ритвелда [10]:

$$\text{FWHM}(2\theta) = \sqrt{u \text{tg}^2(\theta) + v \text{tg}(\theta) + w}. \quad (4)$$

Коэффициенты  $u$ ,  $v$ ,  $w$  находили по методу наименьших квадратов.

### 3. Экспериментальные результаты

Металлографический анализ показал, что выращенные кристаллы  $\text{PbTe}$  и  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  имеют невысокую плотность дислокаций, поэтому их вкладом в уширение рефлексов можно пренебречь.

На рис. 1 приведен пример построения аппроксимаций  $\text{FWHM}_S$  и  $\text{FWHM}_E$  с использованием формулы (4) для

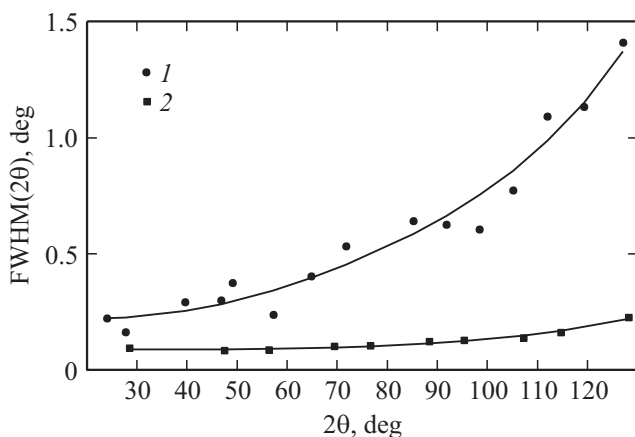


Рис. 1. FWHM в зависимости от угла дифракции  $2\theta$  для: 1 — образца ( $\text{PbTe}_{0.99}\text{Br}_{0.01}$ ), 2 — эталона (Si) и их аппроксимации по формуле (4).

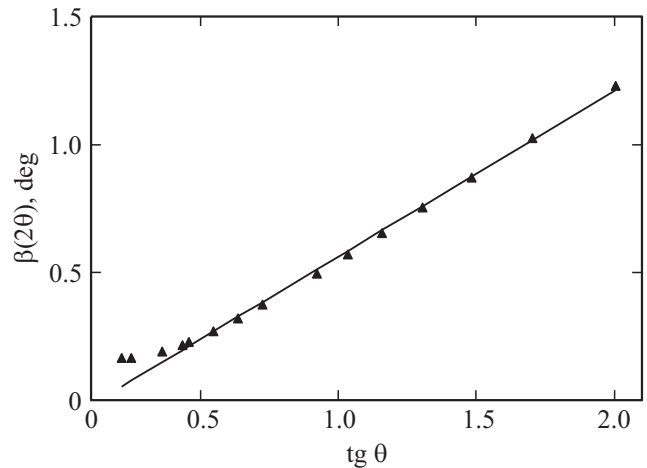


Рис. 2. Физическое уширение  $\beta(2\theta)$  в зависимости от  $\text{tg } \theta$  для образца  $\text{PbTe}_{0.99}\text{Br}_{0.01}$ .

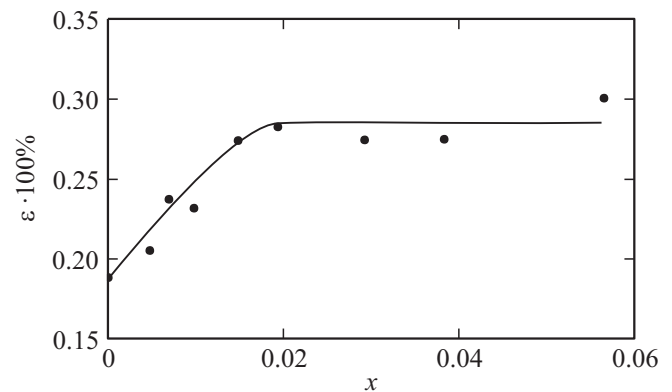


Рис. 3. Микродеформация  $\varepsilon$  кристаллической решетки твердых растворов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  в зависимости от содержания брома  $x$ .

одного из образцов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  и эталона (Si), для расчета физического уширения рефлексов.

На рис. 2 представлен пример зависимости физического уширения от  $\text{tg } \theta$  для одного из образцов. При этом использовались величины  $\text{FWHM}_S$  и  $\text{FWHM}_E$ , аппроксимированные по формуле (4). Как видно, при малых углах физическое уширение рефлексов несколько выходит за пределы линейной зависимости, поэтому первые 3 рефлекса не учитывались при построении линейной аппроксимации, угол наклона которой определяет величину микродеформации (1).

На рис. 3 показана зависимость микродеформации в твердых растворах  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$  от содержания брома. Как видно из этого рисунка, микродеформация возрастает при увеличении концентрации примеси, что, возможно, связано с различием атомных и ионных радиусов теллура и брома, а также непостоянством концентрации брома в масштабах отдельных элементарных ячеек.

Нелегированные образцы имеют наименьшие значения микродеформации,  $-0.188\%$ , а при  $x = 0.02$  она

достигает предельного значения, равного 0.283%. Таким образом, она в 1.5 раза превышает значения у исходных нелегированных образцов.

Возникновение микродеформации в нелегированном  $PbTe$ , по-видимому, связано с собственными дефектами и отклонением от стехиометрии. Интересно отметить, что предельные значения микродеформации в твердых растворах  $Pb_{1-x}Cd_xTe$  и  $PbTe_{1-x}Br_x$  почти совпадают, несмотря на существенные различия в растворимости и физико-химической природе легирующих примесей [11].

#### 4. Заключение

Введение брома в  $PbTe$  приводит к возрастанию микродеформации кристаллической решетки по сравнению с нелегированными кристаллами. У нелегированных образцов она соответствует 0.188%, а у твердых растворов  $PbTe_{1-x}Br_x$  достигает 0.283% при  $x = 0.02$ . При дальнейшем введении брома микродеформация не изменяется.

#### Список литературы

- [1] И.Б. Захарова, Т.И. Зубкова, С.А. Немов, О.В. Рабизо, В.Н. Выдрик. ФТП, **28** (10), 1802 (1994).
- [2] H. Zogg, C. Maissen, J. Masek, S. Blunier, A. Fach. Opt. Eng., **33** (5), 1440 (1994).
- [3] М.К. Шаров. Неорг. матер., **45**, (8), 1021 (2009).
- [4] М.К. Шаров, О.Б. Яценко, А.М. Самойлов. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **7**, 77 (2010).
- [5] М.К. Шаров, О.Б. Яценко, Я.А. Угай. Неорг. матер., **42** (7), 800 (2006).
- [6] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия (М., Металлургия, 1982).
- [7] Я.С. Уманский. Рентгенография металлов и полупроводников. (М., Металлургия, 1969).
- [8] J. Puerta, P. Martin. Appl. Optic., **20** (22), 3923 (1981).
- [9] P. Dasgupta. Fisika A (Croatia), **2**, 61 (2000).
- [10] H.M. Rietveld. J. Appl. Crystallogr., **2** (2), 65 (1969).
- [11] М.К. Шаров. Перспективные матер., **3**, 30 (2009).

Редактор А.Н. Смирнов

#### Lattice microdeformations of $PbTe_{1-x}Br_x$ solid solutions

M.K. Sharov, K.A. Kabanova

Voronezh State University,  
Chemistry Department,  
394006 Voronezh, Russia

**Abstract** The  $PbTe_{1-x}Br_x$  solid solutions lattice microdeformations dependence on bromine composition was obtained by the analysis of X-ray lines physical broadening. It is founded that lattice microdeformation increases with bromine content from 0.188% (undoped  $PbTe$ ) up to 0.283% ( $PbTe_{1-x}Br_x$  under  $x = 0.02$ ). With further increase in the bromine content microdeformation remains constant.