

# Исследования локального окружения атомов свинца и селена в твердом растворе $PbTe_{1-x}Se_x$ методом EXAFS

© А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

\* Daresbury Laboratory,  
Warrington WA4 4AD, UK

E-mail: swan@mch.chem.msu.su

(Поступила в Редакцию 11 декабря 1998 г.  
В окончательной редакции 20 января 1999 г.)

Методом EXAFS-спектроскопии исследовано локальное окружение атомов свинца и селена в твердом растворе  $PbTe_{1-x}Se_x$ . Наряду с двухмодовым распределением длин связей в первой координационной сфере обнаружены неожиданно большие значения факторов Дебая–Уоллера для межатомных расстояний Pb–Pb (вторая координационная сфера) и их заметное отклонение от закона Вегарда. Расчеты, проведенные методом Монте-Карло, показывают, что наблюдаемые особенности связаны со сложной структурой функции распределения расстояний Pb–Pb. Обнаружено, что число пар Se–Se во второй координационной сфере превышает статистическое значение, что указывает на заметную роль химических факторов при формировании структуры твердого раствора. Оценен вклад химических факторов в энтальпию смешения твердого раствора ( $\approx 0.5$  kcal/mol.) и показано, что эта величина сравнима с деформационным вкладом.

Знание истинной структуры твердых растворов, т.е. локальных смещений атомов из идеальных положений в решетке и отклонения распределения атомов от статистического, необходимо для понимания физических свойств этих кристаллов. В настоящее время для исследования структуры твердых растворов широко используется метод EXAFS-спектроскопии.

Исследования EXAFS, проведенные на твердых растворах полупроводников  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  со структурой сфалерита [1–6], обнаружили двухмодовый характер распределения длин связей в первой координационной сфере. Из этого следовало, что локальную структуру твердых растворов, скорее, необходимо описывать в приближении неизменности длин химических связей, предложенном Бреггом и Полингом, чем в приближении виртуального кристалла. До сих пор твердые растворы полупроводников  $A^4B^6$  со структурой каменной соли (NaCl) исследовались методом EXAFS только в связи с изучением положения нецентральных примесей [7–10]; систематических исследований локальной структуры этих твердых растворов, не содержащих нецентральных примесей, не проводилось.

В настоящей работе представлены результаты исследования локальной структуры твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$  методом EXAFS-спектроскопии. Эти твердые растворы представляют большой интерес благодаря их использованию при создании приборов ИК-оптоэлектроники на основе гетероструктур, согласованных по параметру кристаллической решетки. Соединения PbTe и PbSe образуют непрерывный ряд твердых растворов во всей области составов. Периоды кристаллической решетки в исходных бинарных соединениях равны 6.460 и 6.126 Å при 300 К, т.е. этот твердый раствор характеризуется достаточно большой относительной раз-

ностью межатомных расстояний (чуть более 5%). Кроме того, этот твердый раствор был интересен нам и тем, что в нем в области составов  $x \approx 0.25$  наблюдалась наибольшая "мягкость" решетки относительно возникновения сегнетоэлектрической фазы при введении атомов олова [11].

## 1. Методика эксперимента

Образцы твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$  с  $x = 0.1, 0.25, 0.5$  и  $0.75$  получались путем сплавления бинарных соединений PbTe и PbSe стехиометрического состава в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при 720°C в течение 170 часов. Согласно рентгеновским измерениям, полученные образцы были однофазными. Непосредственно перед измерениями EXAFS сплавы растирались в порошок, просеивались через сито и наносились на поверхность ленты типа "скотч". Оптимальная для записи спектров толщина поглощающего слоя получалась путем многократного (обычно 8 слоев) складывания ленты.

Исследования спектров EXAFS проводились на станции 7.1 источника синхротронного излучения в лаборатории Дарсбери (Великобритания) при энергии электронов 2 GeV и максимальном токе пучка 230 mA. Измерения проводились на K-краю поглощения Se (12658 eV) и L<sub>III</sub>-краю поглощения Pb (13055 eV) при 80 К в геометрии на пропускание. Синхротронное излучение монохроматизировалось с помощью двухкристального монохроматора Si(111). Интенсивность падающего ( $I_0$ ) и прошедшего сквозь образец ( $I_t$ ) излучений регистрировалась ионизационными камерами, заполненными смесями He + Ar такого состава, чтобы в камерах поглощалось соответственно 20 и 80% рентгеновского излучения.

Локальные концентрации атомов Se в окружении Se, найденные в эксперименте

$x$	0.1	0.25	0.5	0.75	1.0
$N_{Se-Se}/12$	$0.34 \pm 0.04$	$0.45 \pm 0.03$	$0.60 \pm 0.02$	$0.78 \pm 0.01$	$0.96 \pm 0.02$

Загрязнением выходного излучения монохроматора высшими гармониками в использованной в эксперименте области энергий можно было пренебречь.

Полученные спектры обрабатывались традиционным способом [12]. После вычитания фона, обусловленного поглощением излучения другими атомами, из кривых пропускания  $\mu x(E) = \ln(I_0/I_t)$  (здесь  $E$  — энергия излучения) с помощью сплайнов выделялась монотонная часть атомного поглощения  $\mu x_0(E)$  и рассчитывалась зависимость функции EXAFS  $\chi = (\mu x - \mu x_0)/\mu x_0$  как функция волнового вектора фотоэлектрона  $k = [2m(E - E_0)/\hbar^2]^{1/2}$ . За начало отсчета энергии фотоэлектрона  $E_0$  принималась энергия, отвечающая точке перегиба на краю поглощения. Величина скачка  $\mu x$  на краю поглощения изменялась в пределах 0.08–1.4. Для каждого образца делались по крайней мере две записи спектров.

При пренебрежении эффектами многократного рассеяния информация о локальном окружении центрального атома, т. е. расстояниях  $R_j$ , координационных числах  $N_j$  и факторах Дебая–Уоллера  $\sigma_j^2$  (в гармоническом приближении) для каждой его  $j$ -й координационной сферы входит в функцию EXAFS следующим образом [12]:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j S_0^2}{R_j^2} f(k) \exp[-2R_j/\lambda(k) - 2k^2\sigma_j^2] \sin[2kR_j + \psi(k)].$$

Кроме структурных параметров, характеризующих локальное окружение, в эту формулу входят амплитуда  $f(k)$ , сумма фазы обратного рассеяния и фазы центрального атома  $\psi(k)$ , длина свободного пробега фотоэлектрона  $\lambda(k)$  и параметр  $S_0^2$ , учитывающий многоэлектронные и неупругие эффекты в центральном и рассеивающем атомах. Зависимости  $f(k)$ ,  $\psi(k)$ ,  $\lambda(k)$  рассчитывались с помощью программы FEFF5 [13].

Из экспериментальных кривых  $\chi(k)$  с помощью прямого и обратного преобразований Фурье с использованием окон Хэмминга выделялась информация об интересующих нас первых координационных сферах. Количественные значения параметров  $R_j$ ,  $N_j$ ,  $\sigma_j^2$  находились путем минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальной и расчетной кривых  $k\chi(k)$  с помощью модифицированного алгоритма Левенберга–Марквардта. Кроме этих параметров одновременно варьировался сдвиг нуля по шкале энергий  $dE_0$ . Число варьируемых параметров (8–9) обычно было вдвое меньше числа независимых параметров в данных ( $2\Delta k \Delta R/\pi = 12$ –20, где  $\Delta k$  и  $\Delta R$  — области выделения данных при Фурье-фильтрации в  $k$ - и  $R$ -пространствах [12]). Точность

определения параметров определялась из ковариационной матрицы; приводимые в работе ошибки отвечают среднеквадратичному отклонению. Для повышения точности определения параметров считалось, что энергия коррекции  $dE_0$  одинакова для всех координационных сфер, а координационные числа соответствуют известным координационным числам в ГЦК-решетке.

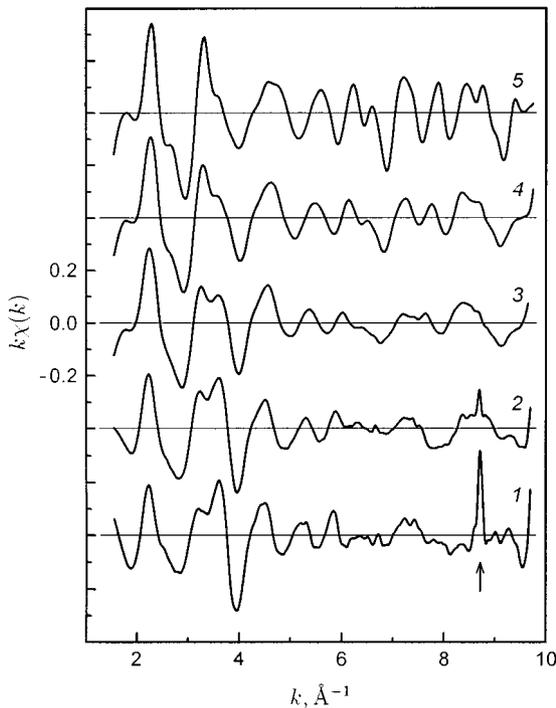
## 2. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены характерные экспериментальные кривые  $k\chi(k)$ , полученные на  $K$ -краю поглощения Se для образцов  $PbTe_{1-x}Se_x$  и  $PbSe$ . Диапазон волновых чисел для этих данных ограничен сверху величиной  $k \approx 9.7 \text{ \AA}^{-1}$  из-за близости  $L_{III}$ -края поглощения свинца. На рис. 2 приведены зависимости  $k\chi(k)$  для образцов  $PbTe_{1-x}Se_x$ ,  $PbTe$  и  $PbSe$ , полученные на  $L_{III}$ -краю Pb. Резкие выбросы на кривых, отмеченные стрелками на рис. 1 ( $k \approx 8.7 \text{ \AA}^{-1}$ ) и 2 ( $k \approx 6.2$  и  $12.7 \text{ \AA}^{-1}$ ), так называемые глитчи, связаны не со свойствами образцов, а с особенностями использованного монохроматора. После удаления глитчей данные анализировались по методике, описанной в предыдущем разделе.

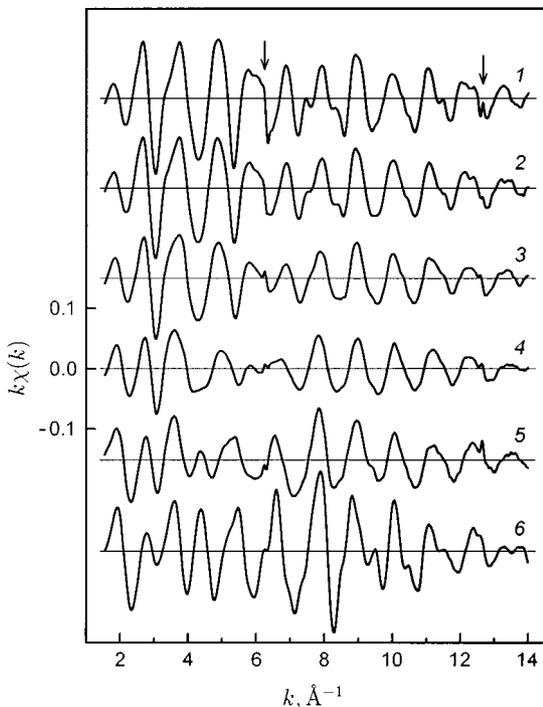
При обработке результатов мы ограничились нахождением параметров для первых двух координационных сфер. При анализе данных, полученных на краю поглощения Pb, учитывалось, что атомы свинца в первой координационной сфере окружены шестью атомами двух сортов (Se, Te). При этом каждая пара (Pb–Te, Pb–Se) описывается своим набором структурных параметров ( $R_j$ ,  $N_j$ ,  $\sigma_j^2$ ). Вторая координационная сфера состоит из 12 атомов свинца, которые, как мы предполагали, находятся на одном расстоянии.<sup>1</sup> Для уменьшения числа варьируемых параметров относительные вклады пар Pb–Te и Pb–Se в расчетные кривые  $\chi(k)$  рассчитывались в соответствии с известным химическим составом образцов, а относительные вклады первой и второй координационных сфер — в соответствии с их координационными числами. Полный набор параметров, характеризующих ближайшее окружение атомов свинца, характеризовался 8 параметрами.

При анализе данных, полученных на краю поглощения Se, учитывалось, что первая координационная сфера селена всегда состоит из 6 атомов свинца, а вторая координационная сфера может содержать атомы как Se, так и Te. При этом число атомов Se и Te во второй

<sup>1</sup> Исследования твердых растворов со структурой сфалерита [1,3] показали, что атомы во второй координационной сфере могут и не находиться на одном расстоянии. Обоснованность нашего предположения будет подробно обсуждаться далее.



**Рис. 1.** Зависимости  $k\chi(k)$  для образцов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ , полученные на  $K$ -краю поглощения Se.  $x$ : 1 — 0.1, 2 — 0.25, 3 — 0.5, 4 — 0.75, 5 — 1. Стрелкой показано положение глитчей.



**Рис. 2.** Зависимости  $k\chi(k)$  для образцов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ , полученные на  $L_{III}$ -краю поглощения Pb.  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.25, 4 — 0.5, 5 — 0.75, 6 — 1. Стрелкой показано положение глитчей.

координационной сфере может отличаться от статистического из-за проявления ближнего порядка в твердом растворе. Поэтому анализ проводился как в приближении статистического распределения атомов халькогенов в решетке, так и с учетом возможности проявления ближнего порядка.

В случае статистического распределения атомов халькогена задача ограничивалась нахождением набора из 8 параметров, характеризующих ближайшее окружение атомов Se в твердом растворе.<sup>2</sup>

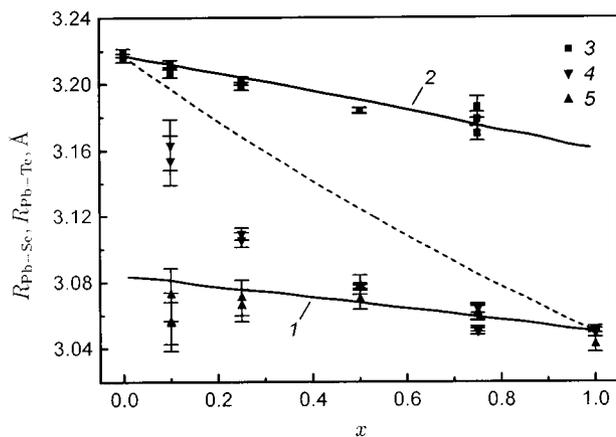
Для учета возможного отклонения распределения атомов халькогена во второй координационной сфере Se от статистического вводился еще один варьируемый параметр  $N_{\text{Se-Se}}$  — число атомов Se во второй координационной сфере атома Se. При этом учитывалось, что полное число атомов во второй координационной сфере всегда равно 12.

Обработка данных с учетом возможности появления ближнего порядка обеспечивала заметно лучшее согласие экспериментальных и расчетных кривых  $k\chi(k)$ , чем при статистическом распределении атомов в решетке. Полученные нами значения  $N_{\text{Se-Se}}$  (см. таблицу) указывают на явное проявление ближнего порядка, а именно преимущественное окружение атомов Se одноименными атомами во второй координационной сфере. Это согласуется с выводами работы [14], сделанными на основании изучения термодинамических свойств системы PbTe–PbSe.

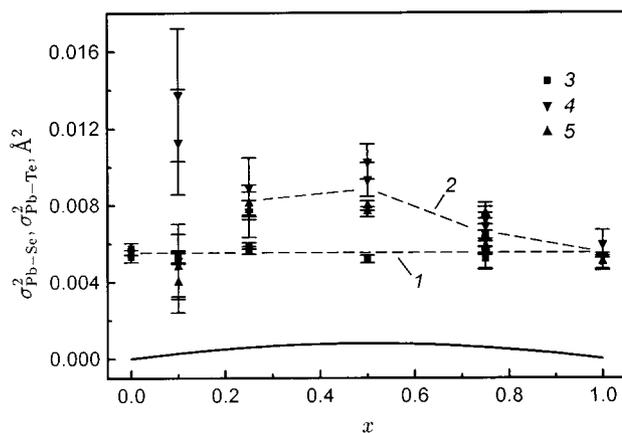
На рис. 3 и 4 представлены зависимости межатомных расстояний и значений факторов Дебая–Уоллера от параметра состава  $x$  для связей Pb–Te и Pb–Se, полученные из анализа данных на обоих краях поглощения.<sup>3</sup> Несмотря на довольно большие ошибки в определении расстояния Pb–Se в образцах с малым содержанием селена расстояния, полученные на обоих краях поглощения, согласуются. Как следует из рис. 3, распределение длин межатомных связей в твердом растворе  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  носит ярко выраженный двухмодовый характер. Связи Pb–Te и Pb–Se характеризуются различной зависимостью факторов Дебая–Уоллера от  $x$  (рис. 4): в то время как величина  $\sigma_{\text{Pb-Te}}^2$  практически не зависит от состава,  $\sigma_{\text{Pb-Se}}^2$  проходит через максимум в районе  $x = 0.5$ . Тем

<sup>2</sup> Для увеличения точности определения параметров вводились дополнительные ограничения  $R_{\text{Se-Te}} = R_{\text{Se-Se}}$ ,  $\sigma_{\text{Se-Te}}^2 = \sigma_{\text{Se-Se}}^2$  и рассматривали атомы Te и Se как одну координационную сферу. Обоснованием этих ограничений могут служить результаты предыдущих исследований твердых растворов, установивших одномодовый характер распределения длин связей в подрешетке твердого раствора, в которой происходит изоэлектронное замещение [1,6], а также результаты нашего моделирования структуры твердого раствора  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  методом Монте-Карло (см. следующий раздел).

<sup>3</sup> При обработке данных учитывались систематические ошибки в вычислении теоретических амплитуд и фаз рассеяния программой FEFF: расстояния, полученные на краю Pb, корректировались на величину 0.025 Å [10], а при обработке данных, полученных на краю Se, к фазе рассеяния добавлялась статическая поправка 0.5 rad. Эти коррекции обеспечивали хорошее совпадение расстояний, найденных из обработки спектров EXAFS, с рентгеновскими данными для эталонных соединений PbTe и PbSe.



**Рис. 3.** Зависимость средних межатомных расстояний Pb–Se (1) и Pb–Te (2) от состава  $x$  твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$ . Точками обозначены длины связей: 3 — Pb–Te, 4 — Pb–Se, 5 — Se–Pb. Сплошные линии — расчет по методу Монте-Карло, штриховая линия — среднее межатомное расстояние (половина параметра решетки).



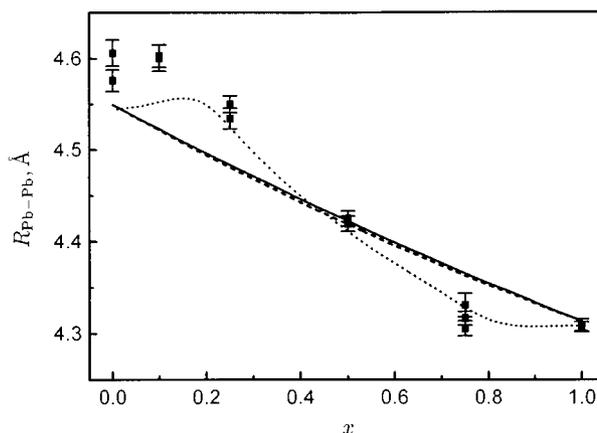
**Рис. 4.** Зависимость факторов Дебая–Уоллера для связей Pb–Te (1) и Pb–Se (2) от состава  $x$  твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$ . Точками обозначены данные для связей: 3 — Pb–Te, 4 — Se–Pb, 5 — Pb–Se. Сплошная линия — статический вклад в фактор Дебая–Уоллера, рассчитанный по методу Монте-Карло (кривые для обеих связей практически совпадают).

не менее значения  $\sigma^2$  для обеих связей не превышают  $0.01 \text{ \AA}^2$ .

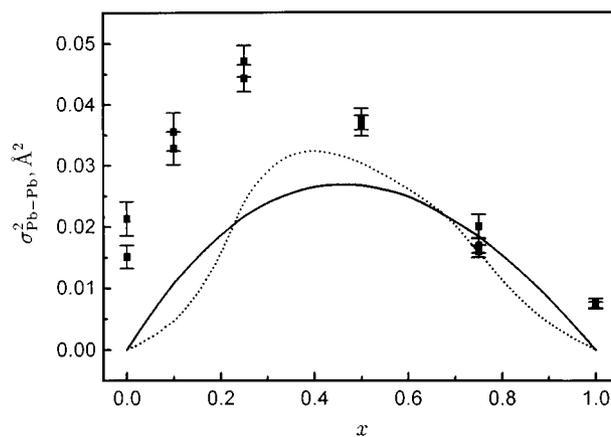
На рис. 5 и 6 приведены зависимости межатомных расстояний и значений факторов Дебая–Уоллера от параметра состава для пар атомов Pb–Pb, расположенных друг относительно друга во второй координационной сфере, а на рис. 7 и 8 — аналогичные зависимости для пар атомов Se–халькоген, полученные с учетом появления ближнего порядка. Из рисунков следует, что экспериментально найденная зависимость расстояния Pb–Pb заметно отклоняется от закона Вегарда, а расстояния Se–халькоген следуют закону Вегарда гораздо лучше.

Зависимости факторов Дебая–Уоллера для пар атомов Pb–Pb и Se–халькоген от  $x$  качественно аналогичны, хотя и различаются количественно. В этих данных обращает на себя внимание то, что факторы Дебая–Уоллера для пар Pb–Pb достигают своих максимальных значений вблизи  $x \approx 0.25$ , а сами эти значения оказываются неожиданно большими (до  $0.05 \text{ \AA}^2$ ) и заметно превышают соответствующие значения для пар Se–халькоген.

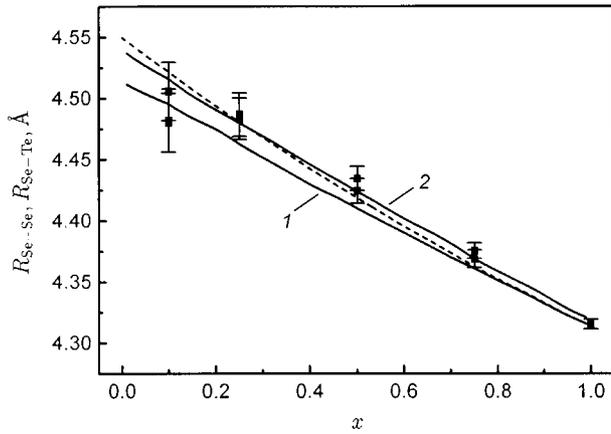
Первоначально для объяснения anomalously больших факторов Дебая–Уоллера для пар Pb–Pb мы предположили, что твердые растворы могут переходить в микрогетерогенное состояние, например, из-за механического воздействия при растирании порошков или из-за проявления распада твердого раствора при недостаточно



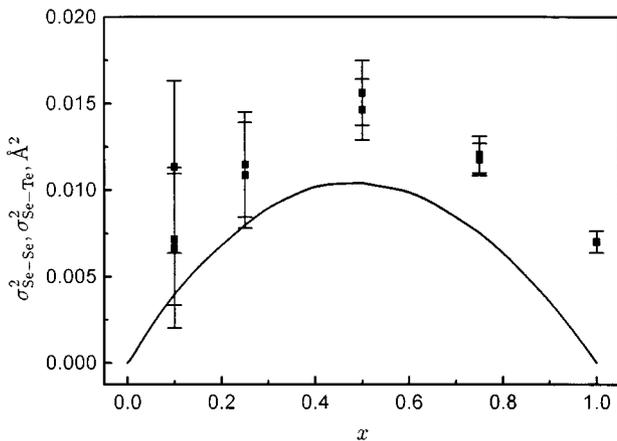
**Рис. 5.** Зависимость межатомного расстояния Pb–Pb от состава  $x$  твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$ . Точки — экспериментальные данные. Сплошная линия — расчет по методу Монте-Карло, штриховая — среднее межатомное расстояние, вычисленное из параметра решетки, пунктирная — результат анализа для модельных кривых  $\chi(k)$ .



**Рис. 6.** Зависимость фактора Дебая–Уоллера для пар атомов Pb–Pb от состава  $x$  твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$ . Точки — экспериментальные данные. Сплошная линия — расчет по методу Монте-Карло, пунктирная — результат анализа для модельных кривых  $\chi(k)$ .



**Рис. 7.** Зависимость межатомного расстояния для пар Se–Se (1) и Se–Te (2) от состава  $x$  твердого раствора  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ . Точки — экспериментальные данные. Сплошные линии — расчет по методу Монте-Карло, штриховая линия — среднее межатомное расстояние, вычисленное из параметра решетки.



**Рис. 8.** Зависимость факторов Дебая–Уоллера для пар атомов Se–Se и Se–Te от состава  $x$  твердого раствора  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ . Точки — экспериментальные данные. Сплошная линия — расчет по методу Монте-Карло.

быстром охлаждении сплавов после отжига. Чтобы проверить это предположение, была приготовлена вторая серия образцов, состав которых был идентичен образцам первой серии. Сплавы этой серии растирались перед отжигом, а все отожженные порошки закалялись от  $720^\circ\text{C}$  в воду. Исследования этих образцов, проведенные на  $L_{\text{III}}$ -краю поглощения Pb, не обнаружили изменений в зависимости фактора Дебая–Уоллера для пар Pb–Pb от  $x$  по сравнению с образцами первой серии. Кроме того, на ряде образцов второй серии с  $x = 0.25$  были проведены дополнительные низкотемпературные отжиги при  $100\text{--}400^\circ\text{C}$  с целью заметить изменения, которые могли бы проявиться из-за возможного распада твердого раствора. Никаких существенных изменений в величине фактора Дебая–Уоллера для пар Pb–Pb обнаружено не было.

Чтобы понять, в чем состоит причина необычного поведения зависимостей межатомных расстояний и факторов Дебая–Уоллера от состава для пар Pb–Pb (рис. 5 и 6), мы решили провести моделирование статических искажений в твердом растворе  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  методом Монте-Карло. Этот метод ранее применялся для моделирования искажений в твердых растворах полупроводников со структурой сфалерита [3,15].

### 3. Моделирование методом Монте-Карло

Моделирование статических искажений в твердом растворе  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  проводилось в приближении упругодеформированных связей. Для заданного случайного распределения атомов Se и Te в одной из ГЦК-подрешеток находился набор координат атомов  $\{\mathbf{r}_i\}$ , при котором полная энергия деформации, вызванная изменением длин связей и отклонением углов между ними от  $90^\circ$ ,

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \left[ \sum_{j=1}^6 A_{s(i,j)} \left( \frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| - d_{s(i,j)}}{d_{s(i,j)}} \right)^2 + B \sum_{(j,k)=1}^{12} \left( \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} \right)^2 \right],$$

становилась минимальной. В первом слагаемом суммирование проводится по шести ближайшим соседям для каждого из узлов решетки; индексы  $s(i, j) = 1, 2$  отвечают парам атомов Pb–Se и Pb–Te в позициях  $i$  и  $j$ ,  $A_s$  — коэффициент жесткости для соответствующей связи, а  $d_s$  — ее равновесная длина в бинарном соединении ( $d_1 = 3.050$ ,  $d_2 = 3.217 \text{ \AA}$  при  $80 \text{ K}$ ). Во втором слагаемом суммирование проводится по всем 12 различным углам между парами связей для каждого из узлов решетки. Значения констант жесткости по отношению к удлинению для связей Pb–Se ( $A_1$ ) и Pb–Te ( $A_2$ ) рассчитывались из известных значений модулей упругости для PbSe и PbTe [16] по формуле  $A = (C_{11} + 2C_{12})/4$ , а значение константы жесткости по отношению к изгибу — по формуле  $B = C_{44}/32$ , где  $C_{44}$  — среднее значение соответствующих модулей для PbSe и PbTe.

Моделирование проводилось на решетках размером  $m \times m \times m$  с числом узлов  $m = 10\text{--}30$  и периодическими граничными условиями для нескольких случайных распределений атомов Se и Te в подрешетке халькогена. Стартуя из положения в узлах идеальной ГЦК-решетки, каждый из атомов имел возможность сместиться в направлении, при котором энергия деформации решетки при фиксированном положении остальных атомов уменьшалась. Шаг единичного смещения адаптивно уменьшался от 0.01 до  $0.0002 \text{ \AA}$ . После примерно 1000 шагов итерации на атом энергия деформации  $U$  переставала изменяться и полученная конфигурация смещений считалась равновесной. Из найденного набора координат

для всех пар атомов, расположенных в первой и второй координационных сферах, рассчитывались функции распределения межатомных расстояний. Поскольку периодические граничные условия требовали фиксировать значение параметра решетки, расчеты проводились для целого набора этих значений. Значение, при котором достигался минимум энергии  $U$ , будем в дальнейшем принимать за значение параметра решетки.

Моделирование на решетках различного размера показало, что избыточная энергия, вызванная конечностью размеров решетки, изменяется примерно как  $m^{-3}$ , и при  $m > 16$  влиянием эффектов конечности размеров решетки на результаты можно пренебречь.

Рассчитанные методом Монте-Карло зависимости средних длин связей Pb–Se и Pb–Te и их дисперсий (статических факторов Дебая–Уоллера) от  $x$  показаны сплошными линиями на рис. 3 и 4. Как и следовало ожидать, функция распределения расстояний в первой координационной сфере имеет ярко выраженный двухмодовый характер. Определим параметр релаксации  $\varepsilon'$  для связи A–C как изменение длины связи для крайних составов твердого раствора  $AB_{1-x}C_x$  по отношению к изменению среднего межатомного расстояния,

$$\varepsilon' = \frac{R_{AC}^0 - R_{AC}[AB]}{R_{AB}^0 - R_{AC}^0},$$

где  $R_{AB}^0, R_{AC}^0$  — длины связей в бинарных соединениях AB и AC, а в  $R_{AC}[AB]$  — длина связи A–C для примеси C в соединении AB (в пределе бесконечного разбавления). Для связей Pb–Te и Pb–Se эта величина составила, соответственно 0.35 и 0.21. Различие между двумя значениями  $\varepsilon'$  является следствием заметного различия коэффициентов жесткости  $A_1$  и  $A_2$  (примерно в 1.5 раза). Значение  $\varepsilon'$ , рассчитанное для связи Pb–Te, неплохо согласуется с экспериментальными данными ( $\varepsilon' \approx 0.36$ ); сравнение для связи Pb–Se затруднено более высокими ошибками эксперимента. Интересно, что на зависимости расчетного среднего межатомного расстояния от состава (штриховая кривая на рис. 3) наблюдается заметное (примерно на 0.009 Å) отрицательное отклонение от закона Vegarda.

На рис. 5–8 приведены средние межатомные расстояния и их дисперсии для пар атомов Pb–Pb, Se–Se и Se–Te, располагающихся друг относительно друга во второй координационной сфере. Существенно большие значения статических факторов Дебая–Уоллера для второй координационной сферы по сравнению с первой означает, что адаптация решетки к существованию разных длин химических связей происходит путем локальных разворотов. Результаты моделирования для пар атомов Se–халькоген достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, в то время как данные для пар Pb–Pb согласуются с экспериментом плохо. Причины этого расхождения будут подробно обсуждены в следующем разделе.

Согласно результатам нашего моделирования среднее расстояние Se–Se в твердом растворе оказывается всего на 0.01–0.02 Å короче, чем расстояние Se–Te (рис. 7), а их факторы Дебая–Уоллера примерно равны ( $\sigma_{Se-Se}^2 \approx \sigma_{Se-Te}^2$ ). Это дает основание при анализе окружения атомов селена рассматривать атомы халькогена как единую вторую координационную сферу.

Таким образом, моделирование искажений в твердых растворах  $PbTe_{1-x}Se_x$  методом Монте-Карло позволило установить неизбежность сильных статических искажений расстояния Pb–Pb и показать качественное согласие расчетов с экспериментом для первой координационной сферы и для пар атомов Se–халькоген. Моделирование однако не позволило объяснить причину отклонения определяемых из эксперимента расстояний Pb–Pb от расчетных зависимостей, что, возможно, связано с неадекватностью одномодового приближения, сделанного при обработке экспериментальных данных для расстояний Pb–Pb.

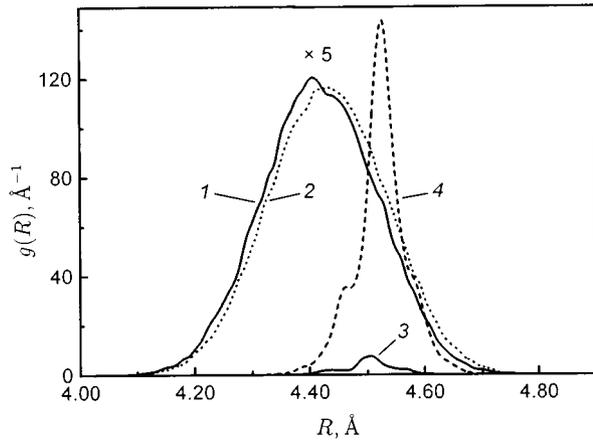
## 4. Обсуждение

Обсудим вопрос о применимости одномодового приближения для описания межатомных расстояний во второй координационной сфере твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$ .

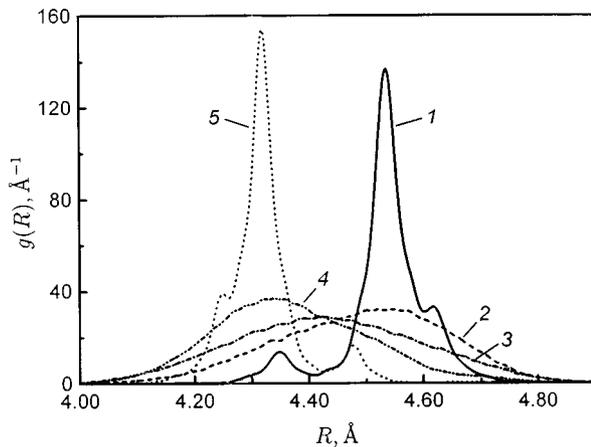
В работах [1,17] высказывалось предположение, что число "мод" в функции распределения расстояний A–A в твердом растворе  $AB_{1-x}C_x$  определяется числом различных комбинаций, через которые пара атомов A оказывается связанной, т.е. распределение должно быть двухмодовым для решеток со структурой сфалерита и трехмодовым для решеток типа NaCl.

Поэтому при обработке наших экспериментальных данных мы начали с того, что попытались найти набор параметров, с помощью которого функция распределения расстояний Pb–Pb представлялась бы в виде суммы нескольких гауссианов. К сожалению, из-за большого фактора Дебая–Уоллера для пар Pb–Pb диапазон данных в  $k$ -пространстве, в котором наблюдались осцилляции EXAFS, был ограничен и не позволил нам определить параметры для трехмодовой модели (решение не было устойчивым). В рамках двухмодового приближения физически разумные значения расстояний удавалось получить только для составов, близких к бинарным соединениям; в области  $x = 0.5$  расстояние до одной из компонент координационной сферы становилось нефизически большим ( $\sim 4.7$  Å). Поскольку ни трехмодовое, ни двухмодовое описание не могло быть использовано при обработке данных для всех образцов, мы вынуждены были ограничиться анализом в одномодовой аппроксимации.

Рассмотрим функции распределения  $g(R)$  для пар атомов Se–Se, Se–Te и Pb–Pb, рассчитанные методом Монте-Карло (рис. 9, 10). Видно, что при  $x \approx 0$  и  $x \approx 1$  в функциях распределения проявляется тонкая структура, которая размывается при  $x \rightarrow 0.5$ . Различие между



**Рис. 9.** Функция распределения межатомных расстояний Se–Se (1, 3) и Se–Te (2, 4) для образцов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  с  $x = 0.5$  (1, 2) и  $x = 0.05$  (3, 4), рассчитанные методом Монте-Карло.



**Рис. 10.** Функции распределения межатомных расстояний Pb–Pb для образцов  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  различного состава, рассчитанные методом Монте-Карло.  $x$ : 1 — 0.05, 2 — 0.25, 3 — 0.5, 4 — 0.75, 5 — 0.95.

функциями распределения для пар атомов Se–халькоген и Pb–Pb состоит в следующем. Для окружения селена (рис. 9) средние межатомные расстояния Se–Se и Se–Te близки, а компоненты тонкой структуры расположены сравнительно близко, на расстояниях порядка амплитуды тепловых колебаний при 80 К. Для окружения атомов свинца (рис. 10), напротив, характерна достаточно ярко выраженная структура с расстояниями между компонентами, намного превышающими амплитуду тепловых колебаний. Эти результаты подтверждают общую закономерность [1,6], что функцию распределения расстояний между атомами, которые подвергаются замещению в твердом растворе  $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ , можно считать одномодовой, а для пар атомов А–А она носит более сложный характер.

Как следует из рис. 10, функция распределения пар атомов А–А в нашем твердом растворе со структурой NaCl не может быть описана трехмодовой аппроксимацией. Тем не менее компоненты тонкой структуры удастся условно разделить на две группы, центры тяжести которых заметно различаются. По-видимому, поэтому, когда размытие кривых еще не слишком велико, удастся аппроксимировать функцию распределения суммой двух гауссианов.

Чтобы проверить, насколько полученные методом Монте-Карло функции распределения соответствуют экспериментальным данным, мы, используя найденные функции  $g(R)$ , рассчитали зависимости  $\chi(k)$  по формуле

$$\chi(k) = \frac{S_0^2}{k} f(k) \int \frac{g(R)}{R^2} \exp[-2R/\lambda(k)] \times \sin[2kR + \psi(k)] dR.$$

Затем синтезированные кривые обрабатывались тем же методом, который использовался и для экспериментальных данных (одно расстояние во второй координационной сфере). Найденные таким способом зависимости межатомного расстояния и статического фактора Дебая–Уоллера показаны пунктирными линиями на рис. 5 и 6. Видно, что полученные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными, т.е. рассчитанные методом Монте-Карло функции распределения качественно правильно описывают реальную структуру твердого раствора.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в твердом растворе  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  искажения во второй координационной сфере для атомов в подрешетке халькогена (в которой происходит замещение) могут с достаточной точностью быть описаны в одномодовом приближении, в то время как для атомов в подрешетке свинца (не подвергающейся замещению) хорошо работающую аппроксимацию найти трудно, и наилучшим выходом является использование функций распределения, рассчитанных методом Монте-Карло.

Как известно, экспериментально измеряемые значения факторов Дебая–Уоллера состоят из статического и динамического вкладов, отвечающих соответственно статическим искажениям структуры и тепловым колебаниям решетки. Расчет по методу Монте-Карло дает только статическую часть фактора Дебая–Уоллера. Поэтому наблюдаемые расхождения между экспериментально найденными и рассчитанными факторами Дебая–Уоллера можно связать с тепловыми колебаниями. В первой координационной сфере (рис. 4) динамический вклад в фактор Дебая–Уоллера даже при 80 К оказывается на порядок больше, чем статический вклад. Различие факторов для связей Pb–Te и Pb–Se, по-видимому, связано с заметным различием масс атомов теллура и селена. Более детальный анализ этих данных усложняется тем, что, согласно [18], фоновый спектр в  $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$  носит двухмодовый характер. Вклад тепловых колебаний в фактор Дебая–Уоллера для пар атомов Se–халькоген

(рис. 8) оказывается чуть выше, чем для атомов первой координационной сферы (движения атомов во второй координационной сфере слабее коррелированы), и в пределах ошибки измерений не зависит от  $x$ . Однако, как следует из рис. 6, для пар атомов Pb–Pb тепловой вклад зависит от  $x$ ; максимальная амплитуда тепловых колебаний наблюдается при  $x \approx 0.25$ . Этот результат качественно согласуется с данными нашей работы [11], из которой следует, что решетка твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$  при  $x \approx 0.25$  оказывается наиболее "мягкой", позволяя наблюдать фазовый переход при замещении части атомов свинца оловом.

Рассмотрим теперь вопрос об особенностях локальной структуры твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$ . Как было показано выше, значение параметра  $\varepsilon'$  в исследуемом твердом растворе оказалось  $\approx 0.36$ , т.е. промежуточным между значениями, наблюдавшимися ранее в полупроводниках групп  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  со структурой сфалерита ( $0.05-0.24$  [5]) и в щелочно-галоидных кристаллах со структурой NaCl ( $\approx 0.5$  [17]).

Очевидно, что одним из основных факторов, приводящих к изменению длины связи вокруг примесного атома, является появление упругих деформаций, вызванных различием размеров замещаемых атомов  $B$  и  $C$ . При этом, как следует из простых рассуждений [19], величина  $\varepsilon'$  определяется кристаллической структурой (взаимным расположением атомов в решетке), так что имеет смысл сравнивать только данные, полученные для одинаковых структур. В работе [19] в пренебрежении изгибом связей и смещением атомов во второй и более далеких координационных сферах для одинаковой жесткости связей  $A-B$  и  $A-C$  были найдены значения  $\varepsilon' = 0.25$  для структуры сфалерита и  $\varepsilon' = 0.5$  для структуры NaCl. Более реалистичный расчет, проведенный методом Монте-Карло в настоящей работе, в котором было учтено влияние всех перечисленных выше факторов, дал для твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$  со структурой NaCl значения  $\varepsilon' = 0.35$  и  $0.21$  для двух связей, неплохо согласующиеся с экспериментальными данными.

Однако учет одного деформационного вклада, по-видимому, недостаточен для объяснения всей совокупности экспериментальных данных. При попытке рассчитать методом Монте-Карло величину параметра  $\varepsilon'$  для исследованных в работе [17] щелочно-галоидных кристаллов  $RbBr_{1-x}I_x$  и  $K_{1-x}Rb_xBr$  со структурой NaCl мы получили значения, близкие к найденным для твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$ , но заметно отличающиеся от полученных в эксперименте. Сильное различие экспериментальных и предсказываемых в рамках деформационной модели значений  $\varepsilon'$  в полупроводниках  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  со структурой сфалерита отмечалось и в работе [5]. По нашему мнению, эти расхождения связаны с другой группой факторов, которые могут влиять на локальную структуру, — так называемыми химическими факторами, которые учитывают индивидуальные свойства взаимодействующих атомов (их валентность, электроотрицательность) и тип химической связи.

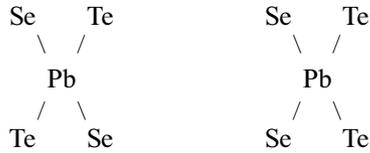
Эти факторы также проявляются и в термодинамических свойствах: как известно, энтальпия смешения твердого раствора  $\Delta H_m$  состоит из двух слагаемых — деформационного и химического. Полная энергия деформации  $U$ , рассчитываемая методом Монте-Карло, представляет собой как раз деформационный вклад в  $\Delta H_m$ . Как показано в работе [20], в полупроводниках  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  со структурой сфалерита энергия деформации хорошо согласуется с экспериментально найденной энтальпией смешения. К сожалению, имеющиеся литературные данные для энтальпии смешения твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$  ( $\Delta H_m \lesssim 0.2$  kcal/mol.) не очень точны. И хотя эта величина положительна, что указывает на потенциальную склонность твердого раствора к распаду, различие расчетного деформационного вклада ( $U = 0.38$  kcal/mol.) и измеренных значений  $\Delta H_m$  может свидетельствовать о проявлении химических факторов.

Отдельные составляющие этой группы факторов могут как увеличивать, так и уменьшать значения параметра  $\varepsilon'$  (длину химической связи). Предполагаем, что в исследуемом нами твердом растворе их действие оказывается скомпенсированным, и согласие расчетных и экспериментальных значений  $\varepsilon'$  остается хорошим.

Из найденных в наших экспериментах значений локальной концентрации пар Se–Se (ближний порядок) может быть оценен вклад химических факторов в энтальпию смешения. За температуру  $T_f$ , при которой диффузия атомов халькогена замораживается, будем принимать температуру, при которой обмен двух ближайших атомов халькогена происходит за одну секунду, что соответствует коэффициенту диффузии  $D = 2 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s. По известным температурным зависимостям коэффициентов диффузии [21] мы оценили  $T_f \approx 540$  K и в приближении парного межатомного взаимодействия рассчитали, насколько энергия пары Se–Te больше средней энергии пар Se–Se и Te–Te. Эта величина составила  $\Delta E \approx 0.5$  kcal/mol. (0.02 eV) для образца с  $x = 0.5$ . Полученное значение дает представление о величине химического вклада в энтальпию смешения, поскольку атомы во второй координационной сфере деформационно не взаимодействуют и, следовательно, деформационный вклад в найденную величину отсутствует. Сравнение найденных значений  $\Delta E$  и  $U$  показывает, что в твердом растворе  $PbTe_{1-x}Se_x$  деформационный и химический вклады в энтальпию смешения имеют один порядок величины.

Использование приближения парного межатомного взаимодействия представляется, однако, не вполне корректным, поскольку атомы, расположенные во второй координационной сфере, непосредственно не взаимодействуют (ни химически, ни деформационно). По-видимому, появление ближнего порядка связано с какими-то более сложными взаимодействиями, включающими три или большее число атомов. В наших экспериментах наибольшие отклонения от статистического распределения атомов халькогена наблюдались при невысоких

концентрациях Se и проявлялись как повышенное число конфигураций Se–Pb–Se со связями Pb–Se, расположенными под углом  $90^\circ$ . Это позволяет предположить, что существует заметная разница в энергии конфигураций, в которых одноименные атомы располагаются на одной и на разных  $p$ -орбиталях. Схематически эти конфигурации могут быть изображены следующим образом:



Не исключено, что причина такого поведения связана с особенностями химической связи в полупроводниках группы  $A^4B^6$ , а именно с ее ненасыщенным характером.

Таким образом, использование деформационного приближения для расчета длин связей и парных функций распределения в первой и второй координационных сферах позволяет качественно правильно описать искажения структуры твердого раствора  $PbTe_{1-x}Se_x$ . Однако в рамках этой модели не удается объяснить различие экспериментально наблюдаемых параметров  $\epsilon'$  для систем, для которых модель предсказывает близкие значения этих параметров, а также появление ближнего порядка. Это свидетельствует о том, что при описании свойств твердых растворов помимо деформационного взаимодействия следует учитывать химические факторы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-04644).

## Список литературы

- [1] J.C. Mikkelsen, jr., J.B. Boice. Phys. Rev. **B28**, 12, 7130 (1983).
- [2] A. Balzarotti, N. Motta, A. Kisiel, M. Zimnal-Starnawska, M.T. Czyżyk, M. Podgórnny. Phys. Rev. **B31**, 12, 7526 (1985).
- [3] N. Motta, A. Balzarotti, P. Letardi, A. Kisiel, M.T. Czyżyk, M. Zimnal-Starnawska, M. Podgórnny. Solid State Commun. **53**, 6, 509 (1985).
- [4] W.-E. Pong, R.A. Mayanovic, B.A. Bunker, J.K. Furdyna, U. Debska. Phys. Rev. **B41**, 12, 8440 (1990).
- [5] R.A. Mayanovic, W.-E. Pong, B.A. Bunker. Phys. Rev. **B42**, 17, 11 174 (1990).
- [6] Z.H. Wu, K.Q. Lu, Y.R. Wang, J. Dong, H.F. Li, C.X. Li, Z.Z. Fang. Phys. Rev. **B48**, 12, 8694 (1993).
- [7] Q. Islam, B.A. Bunker. Phys. Rev. Lett. **59**, 23, 2701 (1987).
- [8] B.A. Bunker, Q.T. Islam, W.F. Pong. Physica **B158**, 578 (1989).
- [9] Z. Wang, B.A. Bunker. Phys. Rev. **B46**, 18, 11 277 (1992).
- [10] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya, V.N. Demin, I.H. Munro. Phys. Rev. **B55**, 13, 14 770 (1997).
- [11] А.И. Лебедев, И.А. Случинская. ФТТ **32**, 6, 1780 (1990).
- [12] P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid. Rev. Mod. Phys. **53**, 4, 769 (1981).
- [13] J. Mustre de Leon, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Albers. Phys. Rev. **B44**, 9, 4146 (1991).

- [14] Shamsuddin, S. Misra. Z. Metallkd. **70**, 8, 541 (1979).
- [15] M. Podgórnny, M.T. Czyżyk, A. Balzarotti, P. Letardi, N. Motta, A. Kisiel, M. Zimnal-Starnawska. Solid State Commun. **55**, 5, 413 (1985).
- [16] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Landolt-Börnstein New Series. Group 3. Vol. 17f. Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [17] J.B. Boyce, J.C. Mikkelsen, jr. Phys. Rev. **B31**, 10, 6903 (1985).
- [18] H. Finkenrath, G. Franz, N. Uhle. Phys. Stat. Sol. (b) **95**, 1, 179 (1979).
- [19] C.K. Shih, W.E. Spicer, W.A. Harrison, A. Sher. Phys. Rev. **B31**, 2, 1139 (1985).
- [20] Z.H. Wu, K.Q. Lu. J.Phys.: Condens. Matter **6**, 24, 4437 (1994).
- [21] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Landolt-Börnstein New Series. Group 3. Vol. 17d. Springer-Verlag, Berlin (1984).