

На правах рукописи

Дорофеев

Дорофеев Сергей Геннадиевич

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА,
ЛЕГИРОВАННОГО ТУЛИЕМ.**

Специальность: 02.00.01-неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва - 2004

Работа выполнена в лаборатории химии и физики полупроводниковых материалов кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Зломанов Владимир Павлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
вед.н.с.
Аминов Тельман Газизович

доктор химических наук,
вед.н.с.
Шелимова Людмила Евгеньевна

Ведущая организация Московский Институт Стали и
Сплавов (МИСиС)

Защита состоится 8 октября 2004 г. в 16 ч. 15 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, МГУ, химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ

Автореферат разослан "7" сентября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Еремина Е.А./

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Легирование представляет собой метод модифицирования свойств полупроводниковых соединений. Легирование халькогенидов свинца элементами III группы периодической системы приводит к получению уникальных материалов. В случае использования примеси индия и галлия происходит стабилизация уровня Ферми, возникает задержанная фотопроводимость, долговременные релаксационные процессы электронных распределений, обуславливающие высокую фоточувствительность. Высокая пространственная однородность получаемого материала определяет практическое значение и актуальность дальнейших исследований. Накопление новых экспериментальных данных позволит продвинуться в понимании нерешенных задач как практического, так и теоретического плана.

Менее всего изучено легирование халькогенидов свинца редкоземельными элементами. Оценка влияния тулия на теллурид свинца показала возможность стабилизации уровня Ферми. Однако исследования затруднены высокими температурами плавления и агрессивностью расплавов теллуридов тулия. Сведения о фазовых диаграммах систем Tm-Te и Pb-Tm-Te крайне ограничены и противоречивы, поэтому изучение условия синтеза теллуридов тулия, фазовой диаграммы и свойств фаз в системе Pb-Tm-Te представляет несомненный научный интерес.

Таким образом, выбор объектов исследования - теллуриды тулия и легированный ими теллурид свинца - связан с решением ряда актуальных задач химии и физики полупроводниковых материалов.

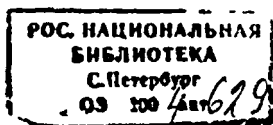
Цель работы - изучение влияния легирования тулием на структуру и свойства теллурида свинца.

В задачи работы входило:

1. Разработка условий синтеза теллуридов тулия.
2. Изучение части фазовой диаграммы тройной системы Pb-Tm-Te - являющейся основой выбора условий легирования теллурида свинца тулием.
3. Разработка условий синтеза и исследование их влияния на свойства кристаллов твердого раствора теллуридов свинца и тулия.

Научная новизна.

1. Исследованы пять вариантов синтеза теллуридов тулия. Разработана методика, обеспечивающая воспроизводимое получение однофазных теллуридов тулия заданного состава.



2. Получены неизвестные ранее данные по фазовой диаграмме системы **Tm-Te**: область гомогенности **Tm₂Te₃** включает состав **Tm₃Te₄**; между **Tm** и **TmTe** обнаружено присутствие новой фазы, определены температуры тепловых эффектов для составов **Tm₄Te₅**, **Tm₃Te₄**, **Tm₂Te₃**.
3. Проведена триангуляция системы **Pb-Tm-Te**. В качестве квазибинарных выделены разрезы **PbTe-Tm₂Te₃**, **Pb-Tm₂Te₃**. Изучена часть фазовой диаграммы разреза **PbTe-Tm₂Te₃**, определены растворимость **Tm₂Te₃** в **PbTe** и зависимость параметра элементарной ячейки твердого раствора **Pb(Tm)Te** от состава.
4. Определены условия синтеза из расплава кристаллов теллурида свинца, легированного тулием. Определено влияние нестехиометрии по теллуру на зависимость параметра элементарной ячейки твердого раствора **Pb(Tm)Te** от содержания тулия.. Предложен способ устранения ликвации, осложняющей синтез.
5. Исследовано влияние состава расплава на состав и реальную структуру кристаллов. Проанализирован характер кристаллизации: экспериментальные зависимости распределения тулия по длине кристаллов сопоставлены с теоретическими, рассчитанными с помощью модифицированного уравнения Пфанна с учетом реальной концентрационной зависимости эффективного коэффициента распределения тулия. Показано, что в расплаве перед поверхностью кристаллизации присутствует протяженный диффузионный слой, обедненный тулием.
6. С помощью исследования магнитной восприимчивости и тонкой структуры спектра окологкраевого рентгеновского поглощения (XANES) определено, что тулий в **PbTe** находится в зарядовом состоянии **Tm³⁺** независимо от того, по какому из разрезов **PbTe-Tm₂Te₃** или **PbTe-TmTe** выбирается состав исходного расплава. На основе результатов гальваномагнитных измерений показано, что тулий в **PbTe** выступает как амфотерная примесь, т.е. проявляет как донорные, так и акцепторные свойства.

Практическая значимость. Полученные новые данные по фазовой диаграмме **Pb-Tm-Te** и условиям синтеза фаз в системе **Tm-Te** расширяют сведения о химии тулия и позволяют получать однофазные образцы юлуридов тулия заданного состава.

Предложены приемы экспериментальной работы с агрессивными расплавами при высоких температурах, подавления ликвации, сопутствующей кристаллизации из расплава, расчета распределения компонентов в легированных кристаллах при

непостоянстве коэффициента распределения примеси. Данные приемы могут быть использованы при экспериментальных исследованиях легирования халькогенидов свинца другими редкоземельными и тугоплавкими металлами. Определены условия выращивания кристаллов PbTe , легированных тулием, перспективных для создания термоэлектропреобразователей, лазеров среднего и дальнего ИК-диапазонов, магнитоэлектрических устройств.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на российских и международных конференциях, в том числе конференциях студентов и аспирантов «Ломоносов-98», «Ломоносов-99» (Москва); IV International Conference "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics", Киев, 1998; III Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов, Москва, 2001; 4th International Conference "Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer", Обнинск, 2001.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в российских журналах, а также тезисы 5 докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, включая-. 18 таблиц и 52 рисунка. Список литературы содержит 102 ссылки, приложение - 29 страниц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В соответствии с поставленными в работе задачами приводится анализ сведений по фазовой диаграмме системы Pb-Tm-Te , синтезу и свойствам теллуридов тулия., Рассмотрены вопросы влияния операционных параметров; синтеза на реальную структуру кристаллов легированного теллурида свинца. Приведены сведения о зарядовом состоянии и электрической активности примесей в теллуриде свинца.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная часть включает три блока исследований: синтез и диагностика, фаз в системе Tm-Te ; изучение фазовой диаграммы системы Pb-Tm-Te ; ,выращивание и исследование свойств монокристаллов PbTe(Tm) .

II-1- Исходные материалы и оборудование для синтеза.

Для синтеза фаз в системе Pb-Tm-Te использовали тулий марки ТуМ-1 (98.7%, основные примеси: С-0.70%, С1-0.19%, О-0.12%, **ΣРЗЭ-0.11%**, Н-0.03%, N-0.03%) и "ТуМД-2Д" (99.5%), теллур марки "Экстра" (99.9999%), свинец марки "С-0000" (99.9999%), бромид натрия марки "хч", водород особой чистоты (99.9999%) и аргон высокой чистоты (99.998%).

Синтез проводили в вакууммированных и запаянных кварцевых ампулах, молибденовых, танталовых и графитовых тиглях с пришлифованными крышками. При работе с высокоагрессивными расплавами ампулы графитизировали.

Низкотемпературные процессы синтеза (<1100°C) проводили в вертикальных и горизонтальных трубчатых печах с проволочным нихромовым нагревателем с промежуточными отводами. Термостатирование ($\pm 1^\circ\text{C}$) осуществлялось при помощи Pt/Pt-Rh термопары и терморегулятора ВРТ-3. Необходимый температурный профиль создавали шунтированием промежуточных отводов нагревателя резисторами и контролировали хромель - алюмелевой термопарой.

Для проведения высокотемпературных синтезов разработана и изготовлена экономичная высокотемпературная вакуумная печь с танталовым нагревателем и W/W-Re-термопарой, калиброванной по температуре плавления платины. Печь смонтирована на базе вакуумного поста ВУП-5. Для предотвращения испарения высокотемпературный синтез проводили в тиглях с пришлифованными крышками; разработано устройство для их закрывания в атмосфере аргона.

II.2. Синтез фаз в системе Pb-Tm-Te.

Синтез монотеллурида тулия. Монотеллурид тулия получали из элементов пятью способами:

1. отжигом тулия в парах теллура;
2. взаимодействием гидрированного тулия с парами теллура в атмосфере водорода;
3. взаимодействием элементов в расплаве бромида натрия;
4. взаимодействием элементов в расплаве свинца;
5. высокотемпературной обработкой смеси тулия и его теллуридов брутто-состава TtTe .

Отжиг тулия в парах теллура. Двухтемпературный синтез из элементов осуществляли в вакууммированных кварцевых ампулах в двухтемпературной печи сопротивления по методике, описанной в литературе. Для предотвращения бурной реакции между металлом и жидким теллуrom их помещали в разные концы ампулы и

поддерживали температуру теллуристого (T_{Te}) конца ампулы на $50^{\circ}C$ ниже тулиевого (T_{Tl}) для предотвращения перегонки халькогена. Ампулу выдерживали при температурах $T_{Tm}=550^{\circ}C$ и $T_{Te}=500^{\circ}C$ до образования корки теллуридов на поверхности металла (примерно сутки), после чего обе температуры повышали на $100-150^{\circ}C$ и выдерживали до полного поглощения металлом паров теллура (2-7 суток). Полученные образцы перетирали в атмосфере аргона и гомогенизировали отжигом при $750^{\circ}C$. Даже после 500-часового отжига образцы оставались многофазными.

Гидридный метод. Для ускорения достижения равновесия тулий активировали гидрированием. В первом варианте перед синтезом тулий гидрировали в водородном автоклаве и дегидрировали в динамическом вакууме, однако активированный тулий оказался чрезвычайно сильным геттером и получаемые образцы теллуридов содержали значительное количество фазы Tm_2O_2Te .

Во втором варианте гидрирование и синтез теллурида проводили в специально разработанной ампуле для избежания контакта мелкодисперсного металла с воздухом. В результате получился мелкий однородный черный порошок, не содержащий оксидных фаз по данным РФА. Он состоял из смеси $TmTe$, Tm_4Te_3 и Tm_2Te_3 .

Синтез в расплаве бромида натрия. Аналогично синтезу сульфидов РЗЭ, описанному в литературе, проводили синтез $TlTe$ из элементов в среде расплавленного $NaBr$. Далее бромид натрия удаляли из продуктов отгонкой в стеклоуглеродном тигле в вакуумированном кварцевом испарителе на водоохлаждаемый конденсатор. К сожалению, фазовый состав продукта точно идентифицировать не удалось, $TlTe$ в нем отсутствует.

Синтез в расплаве свинца. Аналогично провели синтез $TlTe$, используя вместо $NaBr$ расплав свинца. После отгонки свинца в вакууме продукт представлял собой смесь $TlTe$ и Tm_2Te_3 .

Таким образом можно сделать вывод, что низкотемпературные способы синтеза $TlTe$ из элементов всегда приводят к неравновесным смесям различных теллуридов тулия. Интересно отметить, что методом РФА обнаружить металлический тулий в этих смесях не удалось, хотя он там должен быть, так как высокотемпературная обработка этих продуктов приводит к чистому $TlTe$.

Высокотемпературный синтез. Единственный способ, которым удалось получить однофазный монотеллурид тулия высокотемпературная обработка продукта, получающегося при

отжиге тулия в парах теллура в молибденовых или танталовых тиглях с шлифованными крышками, закрытыми в атмосфере аргона. Однофазный **TmTe** может быть получен при сплавлении (1950°C) практически мгновенно, при спекании при 1800°C за 10 минут, при 1400°C за два раза по 15 минут с промежуточным перетиранием.

Получение тонких пленок. Для оценки возможности легирования теллурида свинца тулием через паровую фазу качественно изучали испарение монотеллурида тулия. Плавленный **TmTe** испарялся в вакууме 10^{-3} мм рт.ст. при температуре тигля из BN 1300°C на холодную подложку из Si $\langle 100 \rangle$. Из результатов оже-электронного анализа полученных пленок можно сделать следующие выводы:

- летучесть TtTe при 1300°C низка;
- в паре над TtTe содержание тулия значительно больше, чем теллура;
- имеющийся вакуум недостаточен для получения неокисленных пленок с такими скоростями роста (<100 нм/20 мин).

Синтез ромбоэдрической фазы **Tm₄Te₃**. Ромбоэдрическую фазу синтезировали аналогично **TmTe** отжигом навесок тулия и теллура соответствующих составу **Tm₄Te₃**, с последующей термообработкой 10 минут при 1800°C в вакуумной печи в танталовых тиглях закрытых в аргоне. При этом происходило плавление шихты. По данным РФА таким путем получается чистая ромбоэдрическая фаза. Кроме того ромбоэдрическая фаза получилась при утечке пара из негерметичного тигля с расплавом **TmTe** при 1950°C , что указывает на инконгруэнтность испарения **TmTe**.

Синтез **Tm₂Te₃**. Образцы **Tm₂Te₃** синтезированы отжигом тулия в парах теллура, взятых в стехиометрическом соотношении, в условиях аналогичных П.2.1.1. в течение недели при 750°C . При этом сразу получается однофазный образец, что подтверждается данными РФА.

Синтез сплавов **Tm₂Te**, **TmTe_{1,15}**, **Tm₃Te₄**. Сплавы состава **Tm₂Te**, **TmTe_{1,15}**, **Tm₃Te₄** в системе Tm - Te готовили аналогично синтезу монотеллурида тулия - навески элементов отжигали в разных концах ампулы до полного поглощения тулием пара теллура. Полученные образцы переплавляли в вакуумной печи в танталовых тиглях, закрытых в атмосфере аргона, в течении 10 минут при температурах 1750°C (для богатых теллуrom образцов) - 1950°C (для **Tm₂Te**).

Синтез теллурида свинца. Теллурид свинца синтезировали сплавлением свинца и теллура в вакууммированных кварцевых

ампулах при 980°C с последующим выращиванием монокристалла из расплава по методу Бриджмена.

Синтез оксотеллурида тулия. Для контроля оксидных фаз в исследуемых образцах методом РФА из-за отсутствия литературных данных синтезировали $\text{Tm}_2\text{O}_3\cdot\text{Te}$. Состав исходной шихты для синтеза оксотеллурида тулия соответствовал уравнению: $2\text{Tm}_2\text{O}_3 + \text{Tm}_2\text{Te}_3 = 3\text{Tm}_2\text{O}_2\cdot\text{Te}$. Навески Tm_2O_3 и Tm_2Te_3 совместно перетирали в ступке и нагревали в вакуумной печи в молибденовом тигле с притертой крышкой, закрытой в аргоне, при 1900°C 10 минут.

П.3. Диагностика фаз.

Рентгенофазовый анализ (РФА) Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-4 на Cu K - излучении при анодном напряжении 36 кВ, шаг съемки 0.1°. Расчет межплоскостных расстояний осуществляли с помощью программы EXPRESS. Образцы для съемки перетирали в агатовой, ступке. Гигроскопичные образцы снимали под полистирольной пленкой. При необходимости порошки хранили до загрузки в дифрактометр в вакууммированных запаянных ампулах. Индексирование и расчет параметров элементарной ячейки проводили с помощью программы PDIR. При этом для твердого раствора Tm в PbTe использовали дифракционные отражения на больших углах ($70^\circ < 2\theta < 150^\circ$), где разрешены линии K_{01} , K_{02} . Точность вычисления параметра решетки составляла ± 0.001 Å. Диагностику других фаз проводили по рефлексам в области $25^\circ < 2\theta < 80^\circ$ (Точность ± 0.003 Å). Для контроля точности дифрактометра был определен параметр элементарной ячейки монокристаллического кремния полупроводниковой степени чистоты, который составил 5.4311 ± 0.0010 Å, что хорошо согласуется со значением 5.4309 Å, приводимым в литературе.

Магнитная восприимчивость. Для оценки зарядового состояния тулия в TmTe определяли магнитную восприимчивость образцов монокристалла тулия методом измерения динамической магнитной восприимчивости в гелиевом криостате в диапазоне температур 16 - 250 К (чувствительность прибора 10^{-4} см³/г). Температурную зависимость магнитной восприимчивости в интервале температур 16-100 К (рис.16) аппроксимировали законом Кюри-Вейсса.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- точность полученных значений не позволяет провести количественную оценку среднего заряда ионов тулия в образцах
- качественно можно заключить, что средний заряд ионов тулия в образце TmTe , полученном высокотемпературным спеканием,

ниже, чем в монокристалле **TmTe**, полученном направленной кристаллизацией расплава¹

- средний заряд ионов тулия в гидридном образце больше 2, что согласуется с результатами РФА (наличие фаз **Tm₄Te₃**, **Tm₂Te₃**).

Дифференциально-термический анализ. Для оценки фазовой диаграммы системы **Tm-Te** проведен высокотемпературный дифференциально-термический анализ (ДТА) на установке ВДГА-7 в танталовых или графитовых тиглях с пришлифованными крышками закрытыми в аргоне.

Температуру определяли **W-W/Re(5%)** термопарами, калиброванными по температурам плавления чистых : Fe - 1911 К и Pt - 2042 К. Эталонном служил аналогичный тигель с кусочком вольфрама. Температуру изменяли со скоростью 10 К/мин. Точность определения температур фазовых превращений на данной установке ± 15 К. Масса образца 0.1-0.2 г.

Рентгенофлуоресцентный анализ тулия (РФЛА) Содержание тулия в твердых растворах на основе **PbTe** определяли рентгенофлуоресцентным методом по линии **Tm-La** на установке "SPECTROSCAN" с возбуждением излучением **Mo-K α** . Установку калибровали по реперным сплавам, состав которых отвечал разрезу **PbTe - Tm₂Te₃** и содержащим 0, 0.1, 0.5, 1.0 и 5.0 атомных процентов тулия. ..Сплавы ..готовили из монокристаллического **PbTe**, плавленного **TmTe** и **Te**. Реперные образцы сплавляли в графитизированных шарообразных кварцевых микроампулах заполненных аргоном (300 мм рт.ст.) сутки при 1050°C с виброперемешиванием с последующей закалкой в воде. Полученные сплавы тщательно перетирали в агатозой ступке и помещали в специально изготовленную фторопластовую кювету минимальной толщины (200 мкм).

Микроструктурное исследование образцов кристаллов. Реальная структура кристаллов исследовалась с помощью избирательного травления и оже-спектроскопии.

Предварительно подготовленная, отполированная поверхность исследуемых образцов обрабатывалась дислокационным щелочным травителем, содержащим концентрированный раствор КОН, глицерин и **H₂O₂** в отношении 13:3:1. Протравленная поверхность исследовалась с помощью микроскопов МИИ-4 или МББ-1 с компьютерной регистрацией изображения. Плотность дислокаций (**N_d**) определялась подсчетом дислокационных ямок травления в поле зрения микроскопа МИИ-4. В работе приводятся величины **N_d**,

¹ Кристалл выращен дхн Смирновым И.А. в Ленинградском Физико-Техническом Институте

полученные как среднее из 4-5 определений в разных точках поверхности.

Оже-спектральный анализ. Оже-спектральные исследования в сочетании с растровой электронной микроскопией проводились для оценки состава включений.

Оже-электронный микроанализ проведен на приборе JAMP-10 фирмы Jeol (Япония) с анализатором типа цилиндрического зеркала. Оже-спектры снимали в вакууме 10^{-8} Па в диапазоне 0-550 эВ при энергии пучка 5 кэВ.

Гальваномагнитные исследования. Для определения концентрации носителей заряда и их подвижности в кристаллах PbTgTe проводили измерение эффекта Холла и удельного сопротивления. Эффект Холла измеряли по компенсационной схеме на постоянном токе в постоянном магнитном поле напряженностью $8,3 \text{ кЭ}$. Образцы вырезали в форме параллелепипедов с отношением длины образца к его ширине 5/2. Размеры образцов определены микрометром с точностью 0.01 мм. Вольфрамовые контакты подпаивали к образцу на воздухе посредством разряда конденсатора.

Величина тока через образец составляла $(1.5-2) \cdot 10^{-2} \text{ А}$ и измерялась с помощью универсального вольтметра В7-21А по падению напряжения на образцовом резисторе сопротивлением 1 Ом, включенном в цепь последовательно, с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-2} \text{ А}$. Падение напряжения между контактами определяли тем же вольтметром, которым измеряли ток. Чувствительность схемы 1 мкВ. Для исключения влияния побочных эффектов измерения проводились при двух противоположных направлениях электрического и магнитного полей.

Исследование околокраевой тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (XANES)

Измерения спектров XANES проводили путем регистрации интенсивности рентгеновской флуоресценции образцов на EXAFS-станции Сибирского Центра Синхротронного Излучения при ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск) в области края поглощения Tm (8.648 кэВ) при 300 К.

Исследования выполняли на монокристаллах, выращенных из расплава методом Бриджмена по разрезам, PbTe-TmTe и PbTe-TmTe . Концентрация тулия в образцах составляла 0.85 и 3.0 ат.% соответственно. В качестве реперов зарядового состояния использовали фазы TmTe , TmTe_3 , Tt_2O_3 , а так же сплав TmTe , содержащий тулий в двух зарядовых состояниях одновременно.

II.4. Изучение фазовой диаграммы системы Pb-Tm-Te.

Фазовый состав и ДТА образцов в системе Tm-Te. Фазовый состав полученных образцов в системе Tm-Te приведен в таблице 1. Для оценки фазовой диаграммы Tm-Te проведен высокотемпературный ДТА предварительно переплавленных образцов брутто-состава Tm_4Te_5 , Tm_3Te_4 и Tm_2Te_3 . Результаты ВДГА представлены в таблице 2.

Таблица 1.

Фазовый состав сплавов в системе Tm - Te

Брутто-состав сплава	Метод синтеза по п.Ш.2.1., температура синтеза	Фазовый состав сплава	Параметры элементарной ячейки фаз, (Å) ²
Tm_2Te	5, 1900°C	Tm $TmTe$	a 3.530, c 5.543 a 6.347
Tm_2Te	отжиг предыдущего образца, 750°C	Tm $TmTe$ Новая фаза	a 3.539, c 5.575 a 6.353 см. текст
$TmTe$	1, 750°C	$TmTe$ Tm_2Te_3	a 6.345 a 6.026
$TmTe$	2, 750°C	$TmTe$ Tm_4Te_5 Tm_2Te_3	a 6.338 a 4.304, c 10.763 a 6.027
$TmTe$	5, 1800°C	$TmTe$	a 6.339
$TmTe$	отжиг предыдущего образца, 730°C	$TmTe$ прим. Tm_2O_7Te	a 6.325
исходный состав $TmTe$ изменился из-за утечки пара	5, 1900°C	Tm_4Te_5 прим. Tm_2O_7Te	a 4.307, c 10.78
$TmTe_{1.15}$	5, 1900°C	$TmTe$ Tm_4Te_5	a 6.329 a 4.315, c 10.827
Tm_4Te_5	5, 1900°C	Tm_4Te_5	a 4.292 c 10.799
Tm_3Te_4	5, 2000°C	Tm_2Te_3	a 6.032
Tm_2Te_3	1, 750°C	Tm_2Te_3	a 6.027
Tm_2Te_3	5, 1800°C	Tm_2Te_3	a 5.997
Tm_2Te_3	отжиг. предыдущего образца, 750°C	Tm_2Te_3	a 6.010

² a – приведенный параметр, связанный с параметрами сверхструктуры a, b и c соотношениями: $a=2\tilde{a}$, $b=\sqrt{2}\tilde{a}$, $c=3\sqrt{2}\tilde{a}$.

Таблица 2

Результаты ВДТА сплавов в системе Tm - Te.

Брутто-состав	Температура эф-фекта на кривой нагрева, °C	Температура эф-фекта на кривой охлаждения, °C	Фазовый состав	
			до ВДТА	после ВДТА
Tm ₄ Te ₃	1605	1610	Tm ₄ Te ₃ a=4.292 c=10.799	Tm ₂ Te ₃ a=6.049
Tm ₃ Te ₄	1610 1740	1605 1710	Tm ₂ Te ₃ a=6.032	Tm ₂ Te ₃ a=6.029
Tm ₂ Te ₃	1615	1600	Tm ₂ Te ₃ a=5.997	Tm ₂ Te ₃ a=5.991

На основе полученных и литературных данных предложена модель Т-х диаграммы системы Tm-Te.

Триангуляция системы Pb-Tm-Te. Для определения условий (состав питающей среды, температура) синтеза кристаллов Pb(Tm)Te необходимы данные о Т-х-у диаграмме системы Pb-Tm-Te. Анализ такой даграммы проводится с помощью метода триангуляции. Для проведения триангуляции навески граничных фаз исследуемого разреза запаивали в графитизированных кварцевых ампулах, заполненных аргоном (300 мм рт. ст. при комнатной температуре), сплавляли 7 суток с виброперемешиванием при 1050°C, закаливали на воздухе и отжигали 7 суток при 850°C (для разрезов содержащих свинец - с виброперемешиванием). В некоторых случаях (разрезы PbTe-Tm₄Te₃ и Pb-TmTe) образцы дополнительно отжигали 120 суток при 300°C.

Результаты РФ А полученных сплавов приведены в таблице 3, результаты триангуляции - на рис. 1. Из анализа этих данных следует, что в треугольнике Рb-ТmTe-Te при 850°C квазибинарными являются разрезы РbTe - Tm₂Te₃ и Рb - Tm₂Te₃. Неквазибинарные разрезы РbTe - TmTe₁₂₅ (Tm_{0.444}Te_{0.556}). РbTe - TmTe, Рb - TmTe₁₂₅ (Tm_{0.444}Te_{0.556}) и Рb - TmTe. Тройных соединений в этом треугольнике не обнаружено. Треугольник Рb-TmTe-Tm, не представляющий интереса для темы данной работы, не исследовали.

Таблица 3.

Результаты триангуляции.

Точ- ка	Состав шихты	Т _{отжига} , °С	РФА продуктов	Парам. эл. ячейки
1	PbTe + Tm ₂ Te ₃	850	PbTe Tm ₂ Te ₃	a = 6.388 á = 6.012
2	1.51PbTe + TmTe _{1.25} (Tm _{0.444} Te _{0.556})	850	PbTe Tm ₂ Te ₃	a = 6.389 á = 6.032
2	1.51PbTe + TmTe _{1.25} (Tm _{0.444} Te _{0.556})	300	PbTe Tm ₂ Te ₃	a = 6.451 á = 6.038
3	PbTe + TmTe	850	PbTe Tm ₂ Te ₃ Pb	
4	Pb + Tm ₂ Te ₃	850	Pb Tm ₂ Te ₃	
5	2.51Pb + TmTe	850	Pb Tm ₂ Te ₃ TmPb ₃	a = 4.937 á = 6.027
5	2.51Pb + TmTe	300	Pb Tm ₂ Te ₃ TmPb ₃	a = 4.939 á = 6.014

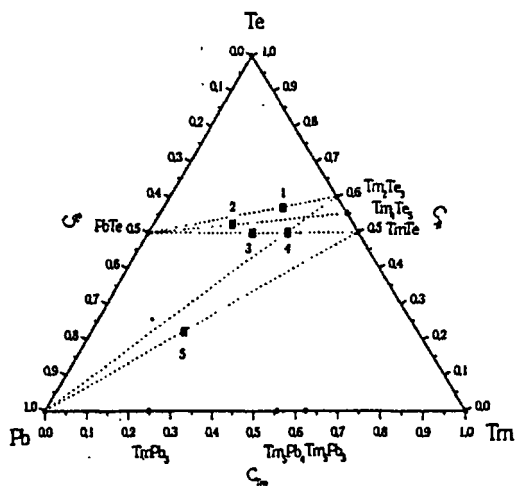


Рис. 1. Триангуляция системы Pb-Tm-Te.

Изучение разреза РbTe-Tm₂Te₃. Дифференциально-термический анализ части разреза РbTe - Tm₂Te₃ со стороны теллурида свинца провели для сплавов, содержащих 1, 3, 5, 8, 10 и 12 мол.% Tm₂Te₃. Образцы с 1, 3 и 5 мол.% Tm₂Te₃ готовили сплавлением Рb, Te и сплава TmTe₁₀ в графитизированных кварцевых ампулах, заполненных аргоном (200 мм рт ст), при 1050°C в течение суток с последующей закалкой в воде. Сплав с 12 мол.% Tm₂Te₃ получали из плавленного Tm₂Te₃ и РbTe в графитизированной двойной ампуле с заполнением аргоном внутренней и внешней ампул. Ампулу с веществом выдерживали час при 1160°C и двое суток при 1100°C, затем закаливали в воде. Составы с 8 и 10 мол.% готовили разбавлением сплава, содержащего 12 мол.% Tm₂Te₃, теллуридом свинца в графитизированных кварцевых ампулах, заполненных аргоном, при 1050°C в течение суток с последующей закалкой в воде. Полученные сплавы перетирали (содержащий 12 мол.% Tm₂Te₃ - в атмосфере аргона) и разделяли на две части. Одну часть помещали в кварцевые графитизированные сосудики Степанова, вторую - в кварцевые графитизированные ампулы, заполняли аргоном и отплавляли. Для предотвращения натекания кислорода, все ампулы и сосудики запаивали вместе в большой кварцевой ампуле, заполненной аргоном. Ампулу выдерживали час при 1160°C, закаливали в воде и отжигали 5 суток при 800°C.

Фрагмент Т-х диаграммы, построенный на основе полученных данных представлен на рис. 2.

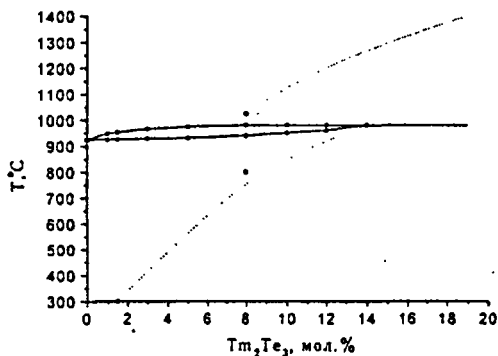


Рис. 2. Фрагмент Т-х диаграммы разреза РbTe - Tm₂Te₃.

Для второй части полученных сплавов определена растворимость Tm₂Te₃ в РbTe и зависимость параметра элементарной ячейки от состава.

И.5. Выращивание монокристаллов РbТе, легированного тулием.

Кристаллы выращивали из расплава методом Бриджмена в кварцевых ампулах с коническим дном из шихты, состав которой отвечал разрезам РbТе-ТmТе и РbТе-Тm₂Те₃ системы Рb-Тm-Те. Если компонентами шихты служили Рb, Тm, Те или теллуриды тулия ТmТе и Тm₂Те₃, то предварительное сплавление шихты проводили при температурах >1000°С. Для более удобного введения тулия в шихту разработана лигатура состава ТmТе₁₀, легко плавящаяся с образованием высокодисперсного Тm₂Те₃, легко растворимого в расплаве РbТе.

Направленная кристаллизация расплавов в системе Рb-Тm-Те осложнялась ликвацией - первичные кристаллы, обогащенные тулием ($K > 1$) по сравнению с расплавом, всплывали из-за различия удельных весов жидкой и твердой фаз и собирались в верхней части слитка. Степень ликвации возрастает с ростом содержания Тm и Рb. Эффективный способ борьбы с ней - рост из нестехиометрической шихты с избытком Те.

Полученные кристаллы представляли собой цилиндры диаметром 6-20 мм, имели плоский фронт кристаллизации. Они разрезались для исследований на шайбы толщиной 1.5 - 2.5 мм перпендикулярно оси роста или параллельно кристаллографической плоскости (100) диском с алмазной внутренней режущей кромкой и затем шлифовались.

II.6. Исследование монокристаллов

Определение содержания тулия в кристаллах. Содержание тулия в кристаллах определяли методом РФЛА или по зависимости параметра элементарной ячейки от состава. Для оценки влияния нестехиометрии по теллуру на зависимость параметра элементарной ячейки (ПЭЯ) от содержания тулия ($a = f(C_m)$) выращены кристаллы из шихты с избытком Рb и Те. Кристаллы проанализированы РФЛА и РФА, и построены калибровочные кривые. В области высоких содержаний тулия влияние нестехиометрии невелико и зависимость ПЭЯ от содержания тулия близка к линейной. В области низких концентраций тулия (рис. 3) влияние нестехиометрии необычно для соединений $A^{VI} B^{VI}$: при увеличении содержания теллура ПЭЯ увеличивается. Наблюдаемая нелинейность со свинцовой стороны области гомогенности при низких концентрациях тулия объясняется возможностью его вхождения в позиции теллура в решетке твердого раствора. Этому способствует тот факт, что энергия образования пломбида тулия ТtРb₃v- два раза больше, чем РbТе.

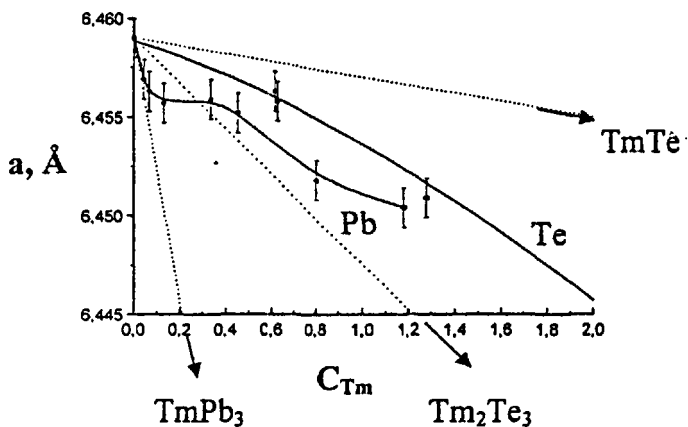


Рис. 3. Зависимость параметра элементарной ячейки твердого раствора $Pb(Tm)Te$ от содержания тулия. Пунктиром нанесены прямые, рассчитанные по закону Вегарда.

анализ характера процесса кристаллизации. Полученное распределение тулия по длине кристаллов приведено на рис.4.

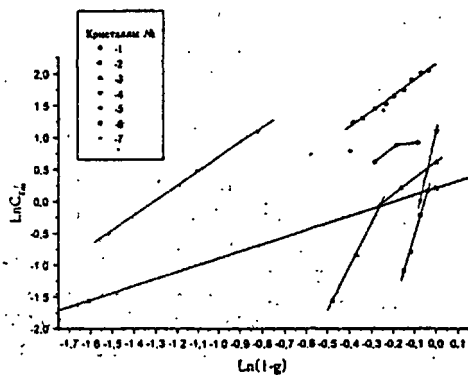


Рис. 4. Распределение тулия по длине выращенных кристаллов.

Для сопоставления данные нормированы на долю закристаллизованного состава g .

Характер кристаллизации и состояние расплава могут быть оценены сравнением кривых распределения T_m по длине кристаллов с рассчитанными зависимостями. В соответствии с теорией направленной кристаллизации при однородном распределении компонентов в расплаве кривые их распределения по длине кристалла описываются уравнением Пфанна:

где C_s — текущая концентрация компонента в кристалле, C_0 — начальная концентрация примеси в расплаве, g — доля закристаллизованного расплава, K — коэффициент распределения компонента между жидкой и твердой фазами, который рассчитывается из соответствующей T - x диаграммы. Для удобства анализа данные на рис.4 представлены в логарифмических координатах, в которых уравнение Пфанна имеет вид прямой.

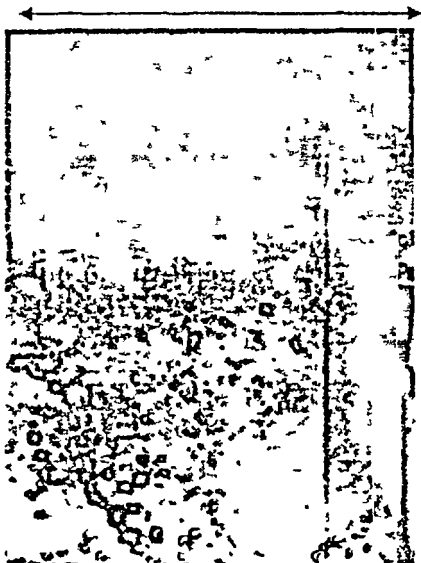
В случае, когда во время роста кристалла состав расплава проходил область сильного изменения коэффициента распределения тулия, для описания распределения тулия в кристалле использовали численное решение уравнения баланса масс с учетом найденной зависимости K от состава расплава.

Из полученных данных найдены эффективные коэффициенты распределения и начальное содержание тулия в расплаве. Для кристаллов, избежавших ликвации данные величины мало отличаются от равновесного коэффициента распределения и количества тулия в шихте. Это говорит о незначительном влиянии диффузионного слоя (т.е. о его большей протяженности). В то же время для кристаллов, рост которых сопровождался ликвацией, найденное содержание тулия в расплаве на порядок меньше заложенного, что затрудняет анализ процесса кристаллизации.

Судя по оценке, проведенной с помощью критерия Тиллера, толщина диффузионного слоя не достигает критического значения, приводящего к формированию в кристалле ячеистой структуры.

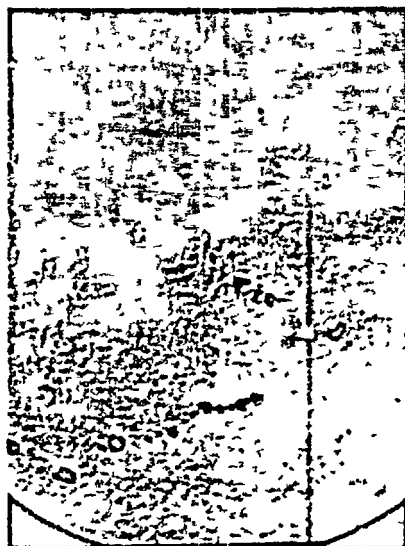
Реальная структура. В кристаллах обнаружено до 7 блоков, разориентированных в пределах градуса. Количество малоугловых границ и плотность дислокаций (N) увеличивается к концу кристалла; N лежит в пределах 10^6 (начальные части кристаллов) — $2 \cdot 10^4$ (средние части) — $2 \cdot 5 \cdot 10^3$ (конечные) см^{-2} . Низкие значения N в средних, более богатых тулием частях кристаллов могут быть обусловлены "примесными" атмосферами на дислокациях, обычном явлении для кристаллизации в присутствии диффузионно-

Включения расплава
0.07 мм



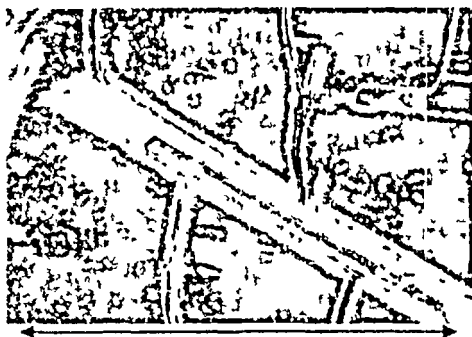
Данные ОЭС	I_{Pb}/I_{Te}	I_{Tm}/I_{Pb}	I_{Tm}/I_T
Матрица	1,01	0,12	0,12
Дефект	0,97	0,07	0,07

Выделения,
обогащенные свинцом



Данные ОЭС	I_{Pb}/I_{Te}	I_{Tm}/I_{Pb}	I_{Tm}/I_T
Матрица	1,07	0,17	0,18
Дефект	1,45	0,16	0,23

Ликвация



Предвыделения $TmTe_x$



0.9 мкм

Рис 5 Примеры микрофотографий поверхностей шайб

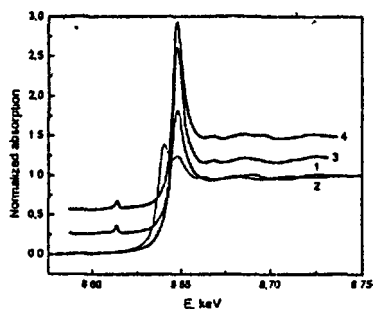


Рис. 6. XANES спектры Tm_2Te_3 (1), TmTe (2) и кристаллов выращенных по разрезам $\text{PbTe-Tm}_2\text{Te}_3$ (3) и PbTe-TmTe (4).

го слоя. Высокие величины N_d в начальных частях кристалла, по-видимому, связаны с подготовкой пересыщенного твердого раствора к распаду.

В кристаллах наблюдаются различные типы включений (рис. 5). Первый вид - включения каплевидной формы. Их можно связать с захватом фронтом кристаллизации капель расплава. Такие включения по данным оже-спектрального анализа обеднены тулием по сравнению с кристаллической матрицей. Второй вид включений напоминает палочки и обогащен свинцом. По аналогии с включениями в легированных Sr , Co и Ni кристаллах PbTe он вызван вторичными явлениями в кристаллах в пост-кристаллизационный период.

Для кристаллов, при росте которых наблюдалась ликвация, характерны призматические включения, по-видимому, являющиеся всплывшими первичными кристалликами, выросшими в основной кристалл. От крупных призматических включений отходят границы блоков.

При большом содержании тулия в кристалле (>7 ат.%) наблюдаются сетчатые дефекты, связанные с подготовкой твердого раствора к распаду и, по-видимому, представляющие собой микровыделения тулиевых фаз на структурных несовершенствах кристалла (дислокациях и малоугловых границах).

Магнитная восприимчивость и XANES. Результаты измерения магнитной восприимчивости и анализ спектров XANES (рис. 6), свидетельствуют о зарядовом состоянии тулия в PbTe Tm^{3+} , независимо от разреза, по которому выбирался состав исходного 4расплава.

Гальваномагнитные измерения. Зависимости изменения концентрации электронов по длине кристаллов имеют

немонотонный характер с минимумом в средней части. Аналогичное явление, которому пока не найдено объяснение, отмечено для кристаллов РbTe, легированных галлием. Концентрация носителей в исследованных кристаллах на порядок меньше, чем концентрация введенного тулия. Частично это может быть объяснено компенсирующим действием вакансий свинца, но также согласуется с возможностью нахождения тулия в позициях теллура. В этом случае тулий проявляет акцепторные свойства. Тогда, если при синтезе образца имеет место химическое равновесие, то увеличение концентрации электронов должно приводить к переходу части атомов тулия из позиций свинца в позиции теллура и компенсации донорного действия других примесей. Это предположение проверено на поликристаллических образцах $(\text{PbTe})_{0.985}(\text{Tm}_2\text{Te}_3)_{0.015}$ с разной степенью отклонения от стехиометрии. Показано, что концентрация электронов в этих образцах практически не зависит от их стехиометрии. Таким образом, можно сделать вывод об амфотерном характере электрической активности примеси тулия в РbTe.

III. Основные результаты и выводы

1. Исследованы низко- и высокотемпературные методы синтеза теллуридов тулия. Найдено, что оптимальный метод синтеза Tm_2Te_3 - отжиг тулия в парах теллура при 750°C , для всех остальных фаз в интервале составов Tm-Tm₂Te₃ необходим высокотемпературный синтез ($1400\text{-}1900^\circ\text{C}$).
2. Получены неизвестные ранее данные по фазовой диаграмме Tm-Te.
 - а) Определены температуры тепловых эффектов для составов TmTe_3 , Tt_3Te_4 и Tt_2Te_3 .
 - б) Показано, что область гомогенности Tt_2Te_3 со стороны тулия включает состав Tt_3Te_4 .
 - в) Найдено, что в системе между Tm и TmTe существует неизвестная ранее фаза, которая может быть проиндцирована в орторомбической сингонии с параметрами $a = 6.055$, $b = 3.366$, $c = 2.724$ Å.
3. Изучена часть фазовой диаграммы тройной системы Pb-Tm-Te в области твердого раствора PbTe(Tm).
 - а) Проведена триангуляция в треугольнике Pb-Te-TmTe.
 - б) Построена часть T-x диаграммы разреза РbTe-Tm₂Te₃ в диапазоне составов РbTe - $(\text{PbTe})_{0.988}(\text{Tt}_2\text{Te}_3)_{0.012}$ - Найдена зависимость коэффициента распределения тулия от его содержания в расплаве (K_{tm} меняется в диапазоне от 2 до 15).

- в) Определена растворимость Tm_2Te_3 в $PbTe$ при 850 и 300°C и зависимость параметра элементарной ячейки от состава.
4. Найдены условия синтеза монокристаллов твердого раствора $PbTe(Tm)$ методом Бриджмена. Изучено влияние условий синтеза на свойства кристаллов. Показано, что для подавления ликвации, которая приводит к невоспроизводимости свойств кристаллов, необходимо выращивать кристаллы из шихты с избытком теллура.
5. Показано, что при высоких содержаниях тулий в кристаллах $PbTe$ преимущественно входит в позиции свинца. Показано, что примесь тулия в кристаллах находится в состоянии Tm^{3+} независимо от разреза, по которому проводилось легирование. Концентрация электронов в образцах оказалась на порядок меньше концентрации введенного тулия. Уменьшение параметра ячейки твердого раствора и слабое изменение концентрации электронов в кристаллах при добавлении сверхстехиометрического Pb позволяет предположить, что заметное количество тулия может входить в узлы Te . При этом акцепторное действие Tm_c компенсирует уменьшение V_{pt} . Таким образом тулий в $PbTe$ выступает как амфотерная примесь.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. С.Г. Дорофеев, Ю. Пахомова, О.И. Тананаева. Синтез и свойства фаз в системе Pb-Tга-Te. Международная конференция студентов и аспирантов "Ломоносов-98". Тезисы докладов, С. 72.
2. С.Г. Дорофеев, К.С. Шаров. Синтез TтTe и триангуляция системы Pb-Tм-Te. Международная конференция студентов и аспирантов "Ломоносов-99". Тезисы докладов, С. 93.
3. Dorofeev S.G., Volodin V.N., Tyurin A.V., Zlomanov V.P., Tananaeva O.I. Synthesis of lead telluride crystals doped with indium and thulium impurities. IV International Conference "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics", Kiev, Ukraine, 29 September - 2 October, 1998, Abstracts, P.159.
4. Дорофеев С.Г., Кузнецова Т.А., Тананаева О.И., Зломанов В.П. Особенности реальной структуры легированных" кристаллов РbТе. Неорганические материалы, 1999, том 35, 8, 927-933.
6. Дорофеев С.Г., Володин В.Д., Тюрин А.В., Зломанов В.П., Тананаева О.И. Синтез и свойства твердого раствора TмTeз в РbТе. Неорганические материалы. 1999, том 35, 8, 934-936.
5. Дорофеев С.Г., Кузнецова Т.А., Сергеев Р.В., Тюрин А.В., Тананаева О.И., Зломанов В.П. Распределение компонентов в кристаллах твердых растворов на основе РbТе. Неорг.материалы. 2000. Т. 36. № 3. С. 311-314.
6. Тюрин А.В., Козловский В.Ф., Тананаева О.И., Дорофеев С.Г., Зломанов В.П. Синтез кристаллов РbТе(In), РbТе(Tм). Програма I тези доповщей: "Складш оксиди, халькогешди та галогенци для функціонально! електрошки" X науково-техсчна конференция. Ужгород. 26-29 сентября 2000. С. 85.
7. Дорофеев С.Г., Лебедев А.И., Никитенко СТ., Случинская И.А., Тананаева О.И. Определение зарядового состояния тулия в РbТе методом XANES. - III Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. Москва, ИК РАН, 21-25 мая 2001 г., Тезисы докладов, с.98.
8. Kuznetsova T.A., Dorofeev S.G., Zlomanov V.P., Tananaeva O.I. Influence of Doping Level and the Character of Phase Diagrams on the Real Structure of Doped PbTe Crystals. - 4th International Conference "Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer", Obninsk, Russia, September 24-28. 2001, Proceedings, v.2, p.523-529.

04 - 1 57 10

Подписано в печать 36.0 Я 2004 года Заказ № %Ef .

Формат 60x90/16. Усл. печ. л. / О . Тираж ЮО экз.

Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации
Химического факультета МГУ.