

Исследование локальной структуры твердого раствора $Pb_xSn_{1-x}S$ методом EXAFS-спектроскопии

© А.И. Лебедев, И.А. Случинская, И. Манро*

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

* Daresbury Laboratory, WA4 4AD Warrington, U.K.

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

(Поступила в Редакцию 20 ноября 2001 г.)

Методом EXAFS-спектроскопии изучено локальное окружение атомов свинца в твердых растворах $Pb_xSn_{1-x}S$ с кубической и орторомбической структурой. В образцах с орторомбической структурой кратчайшее расстояние Pb–S оказалось на $\approx 0.2 \text{ \AA}$ короче, чем в образцах с кубической структурой, что свидетельствует о стереохимической активности $6s^2$ -неподеленной пары атомов Pb. Обнаружено проявление сильного ближнего порядка в расположении атомов металла, приводящего к образованию зигзагообразных цепочек $\dots-Pb-Sn-Pb-Sn-\dots$, направленных вдоль оси c (в установке $Pbnm$) в орторомбических образцах. Показано, что проявление такого ближнего порядка в $Pb_{0.5}Sn_{0.5}S$ может приводить к образованию сверхструктур с пр. гр. C_{2v}^2 или C_{2v}^7 .

Одной из задач при исследовании твердых растворов является установление связи между отклонением структуры твердых растворов от идеальной и их физическими свойствами.

Немногочисленные сведения о твердых растворах в системе SnS–PbS достаточно противоречивы. В этой системе образуется ограниченный ряд твердых растворов, поскольку SnS имеет орторомбическую структуру (пр. гр. $D_{2h}^{16}-Pbnm$), а PbS — кубическую структуру типа NaCl. По данным работ [1–3], предельная растворимость SnS в PbS составляет $\approx 10 \text{ mol.}\%$, а PbS в SnS — около $50 \text{ mol.}\%$. Мнения исследователей существенно расходятся по вопросу о том, является ли в этой системе состав $Pb_{0.5}Sn_{0.5}S$ (существующий в природе в виде минерала тиллита [4]) индивидуальной фазой или твердым раствором на основе SnS. Одна группа авторов рассматривает этот состав как индивидуальную фазу, кристаллизующуюся в пр. гр. D_{2h}^{16} [2,5,6] либо в пр. гр. D_{2h}^{13} или C_{2v}^7 [2,6]. Авторы других работ считают, что данный материал отвечает твердому раствору на основе SnS [1,3,7,8]. Чтобы разрешить это противоречие, необходимо провести комплексные исследования ближнего и дальнего порядков в образцах этого состава.

Наш интерес к изучению системы SnS–PbS связан с нецентральностью примесных атомов большого размера, обнаруженной ранее в полупроводниковых твердых растворах $Ge_{1-x}Pb_xTe$ и $Ge_{1-x}Sn_xTe$ [9]. Переход атомов Pb и Sn в нецентральное положение в них объяснялся деформацией сферически-симметричного распределения электронной плотности неподеленной s^2 -электронной пары этих атомов. Такая деформация была энергетически выгодной и приводила к образованию неодинаковых по длине химических связей. Для атомов Pb это было достаточно неожиданно, поскольку для соединений двухвалентного свинца характерна стереохимическая неактивность $6s^2$ -неподеленной пары, из-за чего локальное окружение Pb в кристаллах обычно симметрично (как

в PbS). Поэтому представлялось интересным исследовать, будет ли наблюдаться искажение локального окружения атомов Pb в SnS и будет ли оно связано со стереохимической активностью их $6s^2$ -электронных пар.

Для решения поставленной задачи был выбран современный рентгеновский метод исследования локальной структуры — метод EXAFS-спектроскопии, активно используемый для изучения структуры твердых растворов.

1. Методика эксперимента

1.1. Образцы. Образцы твердого раствора $Pb_xSn_{1-x}S$ с $x = 0.1, 0.2, 0.35, 0.5$ и 0.95 получались сплавлением предварительно синтезированных PbS и SnS в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом сплавов при 645°C в течение $70-96 \text{ h}$. Однофазность образцов проверялась рентгеновским методом. При 300 K кристаллическая структура образцов с $x \leq 0.5$ соответствовала орторомбической фазе, а образца с $x = 0.95$ — кубической фазе. Непосредственно перед измерениями спектров 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 складывания ленты.

Измерения спектров EXAFS проводились на станции 7.1 в лаборатории Дарсбери (Великобритания) на L_{III} -краю поглощения Pb (13.055 keV) в геометрии на прохождение при 80 K . Монохроматизация излучения осуществлялась двухкристальным монохроматором Si(111); интенсивность падающего и прошедшего сквозь образец излучения регистрировалась ионизационными камерами. Для каждого образца делались две записи спектров.

1.2. Методика обработки. Выделение функции EXAFS $\chi(k)$ из спектров пропускания $\mu x(E)$ проводилось аналогично работе [10]. После вычитания фона,

обусловленного поглощением излучения другими атомами, кроме Pb, с помощью сплайнов выделялась монотонная часть атомного поглощения $\mu x_0(E)$ и рассчитывалась зависимость $\chi = (\mu x - \mu x_0)/\mu x_0$ от волнового вектора $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$. За начало отсчета энергии фотоэлектрона E_0 принималась энергия, отвечающая точке перегиба на краю поглощения. Величина скачка на краю поглощения изменялась в пределах 0.10–1.5.

Из полученных кривых $\chi(k)$ с помощью прямого и обратного преобразований Фурье с использованием модифицированного окна Хэннинга выделялась информация об интересующих нас трех ближайших координационных сферах. Характерный диапазон выделения в R -пространстве составлял 1.2–3.7 Å. Расстояния R_j , координационные числа N_j и фактор Дебая–Уоллера σ_j^2 для каждой из трех координационных сфер ($j = 1-3$) находились путем минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальной и расчетной кривых $k^2\chi(k)$. Кроме параметров R_j , N_j и σ_j^2 одновременно варьировался сдвиг нуля по шкале энергий dE_0 . Для уменьшения числа варьируемых параметров учитывались известные соотношения между координационными числами в структурах SnS и NaCl. Число варьируемых параметров (восемь) было примерно вдвое меньше числа независимых параметров (15–16) в данных $2\Delta R\Delta k/\pi$. Приводимые в работе ошибки в определении параметров находились из ковариационной матрицы и отвечают 95% доверительному интервалу их изменения.

Зависимости амплитуды и фазы обратного рассеяния, фазы центрального атома и длины свободного пробега фотоэлектрона от k , необходимые для получения теоретических кривых $\chi(k)$, рассчитывались с помощью программы FEFF [11].

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны типичные зависимости $k^2\chi(k)$, полученные для всех образцов $Pb_xSn_{1-x}S$. Вид кривых для образцов с кубической ($x \geq 0.95$) и орторомбической ($x \leq 0.5$) структурой качественно различается, что свидетельствует о разном характере локального окружения атомов Pb в этих образцах. Анализ данных показывает, что в твердом растворе с $x = 0.95$ и в PbS атомы свинца окружены шестью атомами серы, расположенными на одинаковом расстоянии (см. таблицу и рис. 2). Для образцов с орторомбической структурой спектры хорошо описываются только моделью, в которой в первой координационной сфере три атома S расположены на одном расстоянии (R_1), а три других — на другом расстоянии (R_2). Таким образом, ближайшее окружение Pb и SnS отличается от его окружения в PbS. Как следует из таблицы, при величении x от 0.1 до 0.5 расстояние R_1 в пределах ошибки измерений остается постоянным, а R_2 — слабо уменьшается. Обращает на себя внимание и достаточно высокое значение факторов Дебая–Уоллера для более длинной связи Pb–S.

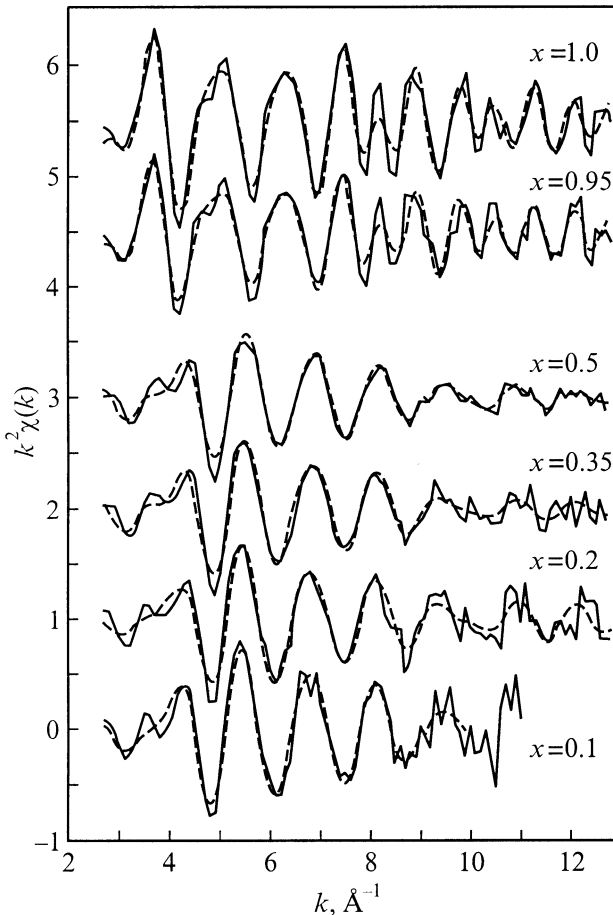


Рис. 1. Типичные спектры EXAFS, полученные на L_{III} -краю поглощения свинца в образцах $Pb_xSn_{1-x}S$ (сплошные линии), и их теоретическая аппроксимация (штриховые линии).

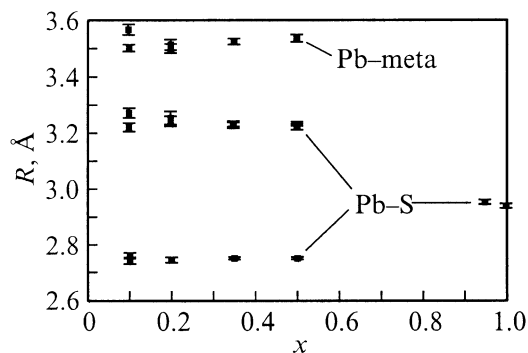


Рис. 2. Зависимость межатомных расстояний для трех ближайших координационных сфер атомов Pb в твердом растворе $Pb_xSn_{1-x}S$ от параметра состава x .

Атомы металла (Pb, Sn) во второй координационной сфере в образцах с орторомбической структурой находятся на среднем расстоянии $R_3 \approx 3.5$ Å, которое незначительно возрастает с ростом x . Факторы Дебая–Уоллера для этой сферы (σ_3^2) оказываются даже меньше,

Параметры локального окружения атомов Pb в образцах $Pb_xSn_{1-x}S$

Параметр	x						SnS*
	0.1	0.2	0.35	0.5	0.95	1	
$R_1, \text{Å}$	2.750(8)	2.745(8)	2.752(4)	2.752(4)	2.954(8)	2.942(6)	2.660(3)
$\sigma_1^2, \text{Å}^2$	0.0066(13)	0.0053(10)	0.0087(6)	0.0079(6)	0.0095(11)	0.0086(9)	0.0036(4)
$R_2, \text{Å}$	3.246(16)	3.243(16)	3.233(7)	3.232(8)	4.175(7)	4.184(6)	3.301(8)
$\sigma_2^2, \text{Å}^2$	0.0174(35)	0.0120(26)	0.0178(14)	0.0187(16)	0.0064(7)	0.0066(6)	0.0059(8)
$R_3, \text{Å}$	3.534(13)	3.500(15)	3.522(7)	3.535(10)			3.481(7)
$\sigma_3^2, \text{Å}^2$	0.0081(16)	0.0090(15)	0.0118(8)	0.0141(12)			0.0067(6)

* Данные EXAFS для локального окружения атома Sn в SnS получены на K-краю олова.

чем σ_2^2 (см. таблицу), однако они заметно увеличиваются с ростом x .

Как следует из таблицы, наибольшие значения среди факторов Дебая–Уоллера имеют факторы для более длинной связи Pb–S, причем они слабо зависят от состава. Для разделения вкладов теплового движения и статических искажений решетки в величину фактора Дебая–Уоллера нами были измерены температурные зависимости спектров EXAFS для образца $Pb_{0.8}Sn_{0.2}S$ в интервале температур 80–300 К. Анализ полученных данных показал, что зависимость фактора Дебая–Уоллера σ_2^2 от температуры оказывается наиболее сильной. Отсюда можно заключить, что основной вклад в величину σ_2^2 вносят не статические искажения решетки, а тепловые колебания. Данное обстоятельство может указывать на то, что соответствующая химическая связь является слабой.

Поскольку в твердых растворах часто наблюдается ближний порядок, мы решили выяснить, проявляется ли он в расположении атомов металла во второй координационной сфере. Чтобы проверить эту возможность, мы

сравнивали экспериментальные спектры EXAFS с расчетными кривыми, полученными для разных отношений концентраций атомов Pb и Sn во второй координационной сфере свинца в предположении, что значения R_3 и σ_3^2 для обоих типов атомов равны. На рис. 3 показана зависимость суммы квадратов невязок S_{\min} от локальной концентрации атомов Sn во второй координационной сфере атомов Pb для всех записанных спектров. Как следует из этого рисунка, для образцов с $x = 0.2, 0.35$ и 0.5 минимум на кривых отвечает локальной концентрации олова, существенно превышающей его среднюю концентрацию в образце; значение локальной концентрации, усредненное по нескольким спектрам для каждого из исследованных образцов, близко к 100%. По нашему мнению, появление такого ближнего порядка, при котором атомы Pb преимущественно окружаются атомами Sn, может быть объяснено деформационным взаимодействием атомов металла, из-за которого два крупных атома свинца не могут располагаться близко друг к другу.

3. Обсуждение результатов

Согласно нейтронографическим данным для SnS [12], шесть атомов S в первой координационной сфере олова располагаются на четырех различных расстояниях: 2.627 Å (один атом), 2.665 Å (два атома), 3.290 Å (два атома) и 3.388 Å (один атом). При этом два более коротких расстояния настолько близки, что разрешить их в спектрах EXAFS оказывается невозможным. То же касается и двух более длинных расстояний. По этой причине ближайшее окружение атомов металла в спектрах EXAFS должно быть представлено тремя короткими и тремя длинными расстояниями, каждое из которых определяется усредненной длиной составляющих связей. Именно это и наблюдается в эксперименте.

Из сопоставления данных EXAFS для локального окружения примесных атомов Pb и SnS с данными EXAFS для атомов Sn в чистом SnS (см. таблицу) следует, что более короткая связь Pb–S оказывается на $\approx 0.1 \text{ Å}$ длиннее соответствующей связи Sn–S в SnS, а более длинная связь Pb–S — на $\approx 0.07 \text{ Å}$ короче соответствующей связи Sn–S в SnS.

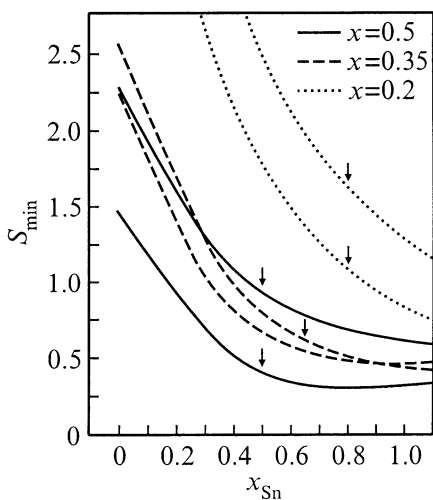


Рис. 3. Зависимость суммы квадратов невязок от локальной концентрации атомов Sn во второй координационной сфере атомов Pb. Кривые одного типа отвечают двум спектрам, записанным для образцов одного и того же состава. Стрелками обозначена средняя концентрация Sn в образце.

Следующим и, по нашему мнению, наиболее важным результатом является то, что длина короткой связи Pb–S в образцах с орторомбической структурой оказалась заметно (на $\approx 0.2 \text{ \AA}$) короче длины связи Pb–S в PbS (2.94 \AA). Уменьшение длины этой связи и расщепление первой координационной сферы на две компоненты указывают на то, что атомы Pb и SnS занимают несимметричное положение. Сравнение полученных в настоящей работе результатов с результатами исследования твердого раствора $Ge_{1-x}Pb_xTe$ [9] показывает, что в обеих системах наблюдается расщепление длин связей Pb–халькоген, причем сокращение длины короткой связи и в том и в другом случае примерно одинаково ($\approx 0.2 \text{ \AA}$). Важно, что сокращение длины связи Pb–халькоген заметно меньше разности ионных радиусов Pb^{+2} и Pb^{+4} (0.5 \AA). Данный факт позволяет сделать вывод о том, что $6s^2$ -электроны неподеленной пары не принимают участия в образовании химической связи, а происходит лишь деформация распределения электронной плотности этой неподеленной пары, т.е. ее переход в стереохимически активное состояние. Принимая во внимание то, что нецентральность Pb наблюдается в SnS и GeTe, а при введении атомов Pb в кубический SnTe по нашим данным не происходит никакого локального искажения их симметричного окружения, можно заключить, что атомы свинца становятся нецентральными только тогда, когда они попадают в решетки, симметрия которых ниже кубической. Таким образом, распределение электронной плотности неподеленной $6s^2$ -пары атома Pb является достаточно „подвижным“ и при известных условиях может переходить из неактивного (как в PbS, PbSe и PbTe) в активное состояние. Эта особенность неподеленной пары свинца может быть причиной структурной нестабильности и фазовых переходов, наблюдаемых во многих соединениях свинца.

Полученные нами результаты позволяют высказать некоторые соображения и о структуре исследуемых твердых растворов. Согласно нашим данным, все расстояния в ближайшем окружении атомов Pb в твердом растворе $Pb_xSn_{1-x}S$ изменяются с x монотонным образом. Это позволяет предположить, что состав $Pb_{0.5}Sn_{0.5}S$ в системе SnS–PbS следует считать твердым раствором на основе SnS.

Рассмотрим теперь вопрос о ближнем порядке, обнаруженном в этой системе. Как известно, структура SnS состоит из двухслойных пакетов (рис. 4, *a*). Появление сильного ближнего порядка, при котором атомы Pb в одном двухслойном пакете преимущественно окружаются атомами Sn соседнего пакета, позволяет допустить, что при соответствующих условиях в кристаллах $Pb_{0.5}Sn_{0.5}S$ может возникнуть сверхструктурное упорядочение атомов металла, которое можно встретить в геологических образцах (тиллите).

Если допустить, что локальная концентрация атомов олова во второй координационной сфере атомов свинца равна 100%, то в образцах $Pb_{0.5}Sn_{0.5}S$ можно ожидать появления полностью упорядоченных зигзагообразных

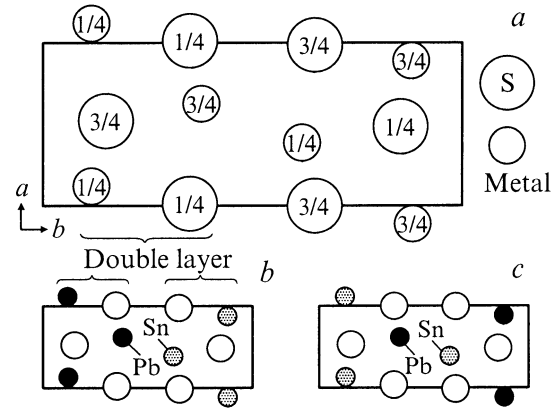


Рис. 4. *a* — проекция структуры SnS на плоскость ab ; *b* и *c* — две возможные схемы сверхструктурного упорядочения атомов металла в твердом растворе $Pb_{0.5}Sn_{0.5}S$. Пространственные группы сверхструктур: *b* — C_{2v}^7 , *c* — C_{2v}^2 .

„цепочек“ ...–Pb–Sn–Pb–Sn–..., выстроенных вдоль оси c (перпендикулярно плоскости чертежа на рис. 4, *a*). Однако даже при полном упорядочении атомов в одной такой цепочке возникновение трехмерного дальнего порядка (сверхструктуры) возможно только в том случае, когда расположение атомов в соседних цепочках скоррелировано. Заметим, что при появлении зигзагообразных цепочек в кристалле исчезает центр инверсии, который в структуре SnS располагается посередине между двумя ближайшими атомами олова. Это значит, что пространственная группа сверхструктуры должна быть подгруппой пр. гр. D_{2h}^{16} и иметь точечную группу C_{2v} . Если ограничиться рассмотрением сверхструктур без изменения объема элементарной ячейки, то возможно два типа упорядочения атомов в сверхструктуре: 1) в одном пакете располагаются атомы одного сорта (пр. гр. $C_{2v}^7 - P2_1nm$; рис. 4, *b*); 2) в одном пакете располагаются оба сорта атомов металла (пр. гр. $C_{2v}^2 - Pb2_1m$; рис. 4, *c*).

В сверхструктуре первого типа оказываются разрешенными сверхструктурные рефлексы $(00l)$ с нечетными l , а в сверхструктурах второго типа — рефлексы $(00l)$ и (100) с нечетными l .

На электронограммах тонких пленок $Pb_{0.5}Sn_{0.5}S$, выращенных на подложках из щелочно-галлоидных кристаллов при 200°C [8], наблюдались рефлексы, характерные для сверхструктуры C_{2v}^2 . Мы попытались воспроизвести этот результат и провели отжиг объемного образца $Pb_{0.5}Sn_{0.5}S$ при 240°C в течение месяца. При рентгеновском исследовании отожженного образца нам не удалось обнаружить никаких сверхструктурных рефлексов. По нашему мнению, данный факт может быть связан с тем, что энергия взаимодействия соседних цепочек, кратчайшее расстояние между атомами в которых равно $\approx 4.1 \text{ \AA}$, слишком мала и необходимо проводить отжиг при более низких температурах. Таким образом, сильный ближний порядок и отсутствие

дальнего порядка в наших образцах указывает на следующую особенность исследуемого твердого раствора на основе SnS: межслоевое взаимодействие атомов металла в нем оказывается сильнее, чем внутрислоевое. Это согласуется с соотношением величин соответствующих межатомных расстояний (3.5 и 4.1 Å).

Итак, из-за сильного ближнего порядка, проявляющегося в распределении атомов металла, структуру твердого раствора SnS–PbS можно представить в виде случайно расположенных фрагментов зигзагообразных цепочек, ориентированных вдоль оси *c* структуры. Эта явная анизотропия локальной структуры может быть причиной возникновения необычных физических свойств данных твердых растворов.

Ближний порядок в расположении атомов металла непосредственно проявляется и в строении фазовой диаграммы системы SnS–PbS. Как мы уже отмечали, протяженность однофазной области твердого раствора со стороны SnS в этой системе составляет $\approx 50\%$. Согласно нашим рассуждениям, эта концентрация отвечает предельному случаю, когда все атомы металла упорядочены в зигзагообразные цепочки. При более высокой концентрации атомов Pb в цепочках неизбежно должны появляться пары Pb–Pb, образование которых энергетически невыгодно. Это и определяет границу существования твердого раствора в изученной системе.

Список литературы

- [1] И.С. Морозов, Ли Чи-фа. ЖНХ **8**, 7, 1688 (1963).
- [2] В.Г. Кузнецов, Ли Чи-фа. ЖНХ **9**, 5, 1201 (1964).
- [3] H. von Krebs, D. Langner. Z. Anorg. Allg. Chem. **334**, 1–2, 37 (1964).
- [4] Минералы. Справочник. Изд-во АН СССР, М. (1960). Т. 1. С. 370–373.
- [5] T. Vaak, E.D. Dietz, M. Shouf, J.A. Walmsley. J. Chem. Egn. Data **11**, 4, 587 (1966).
- [6] А.Д. Бигвава, Э.Д. Кунчулия, С.С. Моисеенко, Б.Б. Анисимов. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **10**, 2, 539 (1974).
- [7] З.М. Латыпов, Н.Р. Файзуллина, В.Н. Савельев, Р.Ю. Давлетшин. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **12**, 2, 206 (1976).
- [8] И.Р. Нуриев, Э.Ю. Салаев, Р.Н. Набиев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **22**, 2, 204 (1986).
- [9] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya, V.N. Demin, I.H. Munro. Phys. Rev. **B55**, 22, 14 770 (1997).
- [10] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро. ФТТ **41**, 8, 1394 (1999).
- [11] J. Mustre de Leon, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Albers. Phys. Rev. **B44**, 9, 4146 (1991).
- [12] T. Chattopadhyay, J. Pannetier, H.G. von Schnering. J. Phys. Chem. Sol. **47**, 9, 879 (1986).