

NEW SEMICONDUCTOR MATERIALS WITH THE POSITIONAL DISORDER OF THE CRYSTAL LATTICE

G. A. BORDOVSKY

The paper deals with data on crystal chemical properties of the new group of some semiconductor materials – triple compounds in the system of $PbO-Bi_2O_3$. The concept of the crystal positional disorder is explained. Experimental methods of studying phase formation processes in compounds are described. As an example, the process of the investigation of synthesis and phase transition into $Pb_2Bi_6O_{11}$ is explained.

Изложены сведения о кристаллохимических свойствах тройных соединений в системе $PbO-Bi_2O_3$. Разъясняется понятие позиционной неупорядоченности кристаллов, описываются методы исследования процессов фазообразования на примере процесса синтеза и фазового перехода в $Pb_2Bi_6O_{11}$.

НОВЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЗИЦИОННОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТЬЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Г. А. БОРДОВСКИЙ

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие полупроводниковой техники, расширение сферы ее использования и создание принципиально новых видов приборов и устройств вызывает постоянную потребность в новых материалах, обладающих необходимым сочетанием оптических, электрических, фотоэлектрических и иных параметров.

Поиск новых полупроводников часто ведется в направлении синтеза сложных многокомпонентных материалов.

Интерес к таким материалам обусловлен не только возможностью сочетания в них разнообразных физических свойств, но и возможностью управления ими в зависимости от состояния исходных компонентов. Наряду с прикладным значением изучение таких материалов способствует выяснению общих физических закономерностей и механизмов электронных процессов, протекающих в твердых телах.

К числу интенсивно изучаемых в последнее время материалов следует отнести тройные полупроводниковые материалы, образующиеся в бинарных оксидных соединениях, в частности в системе $Bi_2O_3-MeO_2/MeO$, где $Me = Ge, Si, Ti, Zn, Pb$ и другие металлы.

Особый интерес может представлять система $PbO-Bi_2O_3$. Исходные компоненты этой системы достаточно хорошо изучены и обладают рядом специфических особенностей. И PbO , и Bi_2O_3 лежат в основе получения диэлектрических пленок, стекол, поглощающих рентгеновские лучи, высоковольтных варисторов. На основе PbO был создан новый тип передающих телевизионных трубок “плюмбикон”, чувствительных в широком диапазоне электромагнитного излучения (от рентгеновской до ИК-области спектра) и пригодных для цветного телевидения. Оксид свинца уже нашел применение в лазерной технике, в электрофото- и рентгенографии.

Уже первые работы по исследованию физических свойств соединений системы $PbO-Bi_2O_3$

выявили перспективы их практического применения как материала для литиевых батарей, пьезоэлектрических датчиков поверхностно акустических волн и др.

Целью настоящего сообщения являются ознакомление читателей с методами получения тройных соединений в системе оксидов $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ с позиционной неупорядоченностью кристаллической решетки и описание некоторых методов исследования их кристаллохимических особенностей.

Позиционная неупорядоченность кристаллов заключается в том, что в сложном соединении одни кристаллические подрешетки оказываются разупорядоченными, а другие остаются упорядоченными. Различают два вида позиционно неупорядоченных соединений. Позиционная разупорядоченность I типа возникает тогда, когда в одной из подрешеток число вакантных мест в элементарной ячейке оказывается больше, чем число атомов, занимающих эти места, и они хаотически заполняют вакансии. Примером такой позиционной разупорядоченности может служить PbO , который кристаллизуется в решетку, идентичную CaF_2 . При этом свинец занимает позицию кальция, а кислород — позицию фтора. Видно, что при этом число вакантных мест для кислорода в два раза больше, чем имеется в решетке атомов кислорода.

Позиционная разупорядоченность II типа возникает тогда, когда в кристаллической решетке, содержащей 3 и более сортов атомов, две подрешетки образуются атомами с близкими параметрами. В этом случае они хаотически замещают друг друга в узлах решетки. В результате две подрешетки оказываются неупорядоченными, а другие остаются упорядоченными. Классическим примером такой позиционной неупорядоченности может служить кристалл ZnSnAs_2 , который имеет так называемую структуру цинковой обманки. В этом соединении оказываются разупорядоченными атомы цинка и олова, а подрешетка мышьяка упорядочена.

За последние годы интерес к таким соединениям значительно возрос. Соединения этого класса, являясь кристаллическими, обладают рядом свойств, присущих некристаллическим веществам. Сочетание интересных, иногда уникальных свойств в одном материале делает такие позиционно неупорядоченные соединения перспективными для практического использования.

1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ PbO и Bi_2O_3

Моноксид свинца существует в двух модификациях: тетрагональной PbO_t (красной, низкотемпературной) и ромбической — PbO_p (желтой, высокотемпературной). Обе фазы имеют слоистое строение и сходный ближний порядок: каждый атом Pb связан с четырьмя атомами O , образуя пирамиду PbO_4 с расстояниями $\text{Pb}-\text{O}$ 2,31 и 2,36 Å для

PbO_t и PbO_p соответственно. Слоистая структура PbO_t и PbO_p характеризуется ионно-ковалентными связями внутри слоев и ван-дер-ваальсовыми между слоями.

PbO_p стабильно выше 762 К, но может быть найдена в метастабильном состоянии и вне области стабильности. Переход $\text{PbO}_p \rightarrow \text{PbO}_t$ происходит самопроизвольно и может быть ускорен дополнительным прогревом и давлением. В результате перехода возникает специфический гибридный кристалл с промежуточной областью искаженной структуры. Одной из наиболее существенных особенностей кристаллической структуры PbO является то, что в пределах одного кристаллического типа они могут характеризоваться различными группами симметрии, что отражает альтернативное положение атомов кислорода при неизменной подрешетке свинца, так как вакантных положений кислорода больше, чем имеющихся атомов (об этом было сказано выше).

Оксид висмута существует в четырех модификациях (рис. 1): стабильных α и δ и метастабильных β и γ .

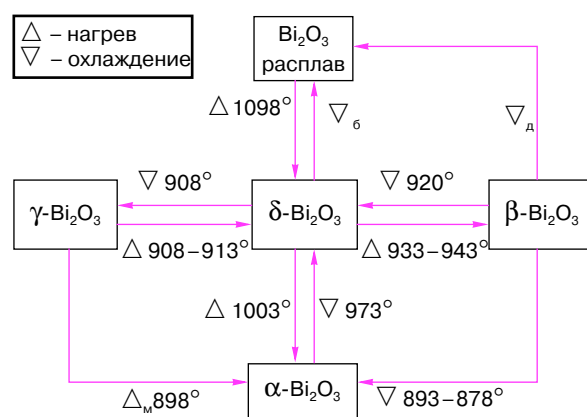


Рис. 1. Фазовые превращения в оксиде висмута.

Низкотемпературная моноклинная $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, устойчивая при комнатной температуре, при нагревании выше 998 К переходит в кубическую σ -модификацию. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ обратим, и при контролируемом охлаждении σ -фаза переходит в α -фазу через промежуточные β - (тетрагональная при 923 К) и γ - (кубическая объемноцентрированная при 912 К) фазы. Границы существования метастабильных модификаций размыты в довольно широкой области температур.

Оксид висмута, как и оксид свинца, имеет слоистую структуру, причем в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ размещаются две позиции атомов Bi с пятерной (I) и шестерной (II) координацией. Многогранник $\text{Bi}-\text{O}$ можно рассматривать как деформированную бипирамиду, в которой инертная пара электронов занимает один

из базисных углов. Координационные многогранники в α - Bi_2O_3 связаны общими углами и ребрами. σ - Bi_2O_3 кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке с разупорядоченной анионной подрешеткой, характеризующейся статистическим распределением 6 атомов кислорода по 32 позициям, то есть, как и в случае PbO , имеет место позиционная неупорядоченность I типа.

Висмутаты свинца (тройные соединения в системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$) в силу кристаллохимического подобия ионов Pb^{2+} и Bi^{3+} , их взаимозаменяемости образуют кристаллические решетки с позиционной неупорядоченностью II типа, то есть в тройных соединениях разупорядочены две подрешетки.

2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$

В основу синтеза положена твердофазная керамическая технология, которая сейчас широко используется для получения тройных соединений типа $\text{Me}^1\text{O}-\text{Me}^2\text{O}$.

Рассмотрим получение соединения $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$. Для синтеза $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ используются порошки оксидов Bi_2O_3 и PbO , предварительно отожженные при температурах 770 и 900 К соответственно с целью приведения их в монофазное состояние. Затем из оксидов готовится механическая смесь требуемого молярного состава (то есть два моля оксида свинца и три моля оксида висмута $2\text{PbO} + 3\text{Bi}_2\text{O}_3$).

Далее добиваются однородной механической смеси $2\text{PbO} + 3\text{Bi}_2\text{O}_3$ путем тщательного измельчения и перемешивания в течение 2 – 3 часов. Подобное механическое растирание нарушает кристаллическую решетку оксидов и стимулирует взаимодействие между компонентами смеси, увеличивая поверхность контакта между кристаллитами вещества, что благоприятствует началу реакции синтеза.

2.1. Методы контроля за фазообразованием

Представляет большой интерес рассмотреть существующие методы контроля за процессами образования нового соединения.

Отметим четыре независимых, но взаимодополняющих друг друга методики:

1) дифференциальный термический анализ (ДТА) – для установления температурных областей структурных превращений и контроля за присутствием несвязанного оксида висмута.

2) оптические спектры диффузного отражения (СДО) – для изучения фазовых превращений, качественной оценки фазового состава и контроля за наличием в системе несвязанного оксида свинца.

3) рентгенофазовый анализ (РФА) – для идентификации образующихся в системе кристаллических фаз.

4) температурная зависимость электропроводности $\sigma = f(T)$ – для подтверждения фазовых превращений и уточнения температуры начала и конца реакции.

2.1.1. Метод ДТА

Метод ДТА особенно эффективен при первичном исследовании веществ и определении температурных областей фазовых переходов. Сущность этого термографического метода заключается в изучении фазовых превращений, совершающихся в системе или индивидуальных веществах, по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам. По законам термодинамики у границ фаз в многокомпонентных системах должен проявиться тепловой эффект (дополнительное выделение или поглощение тепла), который и фиксируется на кривой ДТА. Компоненты системы, составляющие механическую смесь, могут быть легко обнаружены по тепловым эффектам, характерным для каждого компонента в отдельности. Если же последние вступают в химическое взаимодействие с образованием нового соединения, то такая реакция фиксируется на кривой характерным тепловым эффектом, в то время как эффекты, свойственные отдельным фазам, исчезают (при полном взаимодействии компонентов). Преимуществом ДТА являются экспрессность, относительная простота, высокая чувствительность, универсальность, широкий диапазон температур и малый вес исследуемых образцов.

Термограммы снимаются на специальных приборах, называемых дериватографами. Такой прибор позволяет одновременно записывать кривые температуры, дифференциальной температуры (ДТА), термогравиметрии (ТГ – изменение веса) и термогравиметрии по производной (ДТГ). Перед идентификацией термических эффектов смесей $x\text{PbO} + y\text{Bi}_2\text{O}_3$ необходимо предварительно провести анализ исходных оксидов PbO и Bi_2O_3 . Дериватограмма (рис. 2) α - Bi_2O_3 (низкотемпературная моноклинная модификация оксида висмута) характеризуется двумя эндотермическими эффектами, соответствующими полиморфному переходу α - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \sigma$ - Bi_2O_3 при $T = 993$ К и плавлению σ - Bi_2O_3 при $T = 1093$ К. Оксид висмута является термоактивным веществом. Все тепловые эффекты, обусловленные фазовыми превращениями, очень велики. Теплота фазового превращения окиси висмута $\alpha \rightarrow \sigma$ в 3 раза превышает теплоту плавления. Это обеспечивает исключительную чувствительность метода ДТА к присутствию свободной Bi_2O_3 даже в самых малых количествах. Избыток той или иной фазы Bi_2O_3 в количестве более 1 мол % проявляется на кривой ДТА в виде эффекта заметной величины. Чувствительность же рентгеновского метода для подобных систем ниже и составляет около 5 мол %.

Оксид свинца является термоинертным веществом. Все процессы окисления протекают медленно.

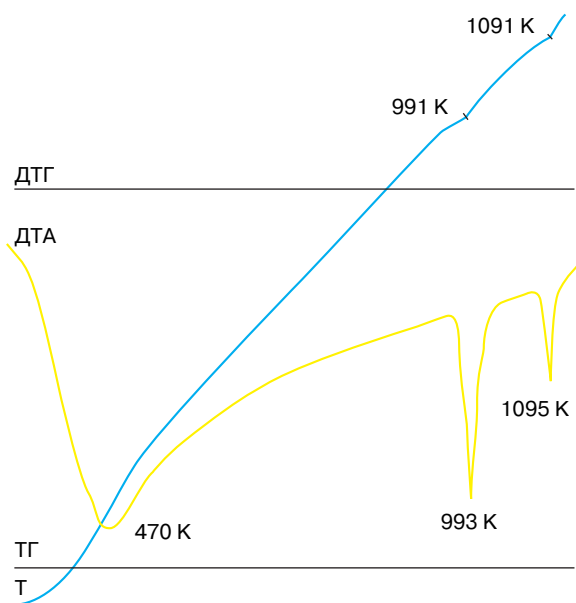


Рис. 2. Исходная дериватограмма $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

и без заметных тепловых эффектов (кроме эффекта плавления).

2.1.2. Спектры диффузного отражения

СДО как метод контроля за фазовыми превращениями основывается на зависимости формы и положения края сильного отражения порошкообразных веществ от наличия в системе тех или иных кристаллических фаз. Это удобный и быстрый метод качественного и полуколичественного анализа фазового состава по спектральному ходу так называемой функции Гуревича–Кубелки–Мунка

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty},$$

где R_∞ – коэффициент диффузного отражения.

Метод СДО отличается высокой чувствительностью, так как дает возможность зафиксировать 10^{-3} – $10^{-2}\%$ содержания новой фазы в отличие от химического и рентгеновского анализов, позволяющих обнаружить лишь 2 – 5% новой фазы.

При изучении гетерофазных систем метод диффузного отражения является наглядным и весьма структурно чувствительным в том случае, если области сильного поглощения отдельных фаз не совпадают по шкале длин волн. На рис. 3 приведены эталонные СДО.

Видно, что каждое из этих соединений имеет свой четко выраженный край сильного отражения. Поскольку чувствительность метода СДО по отношению к оксидам свинца необычайно высока, представляется возможным проследить за реакцией синтеза соединений системы $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ по нали-

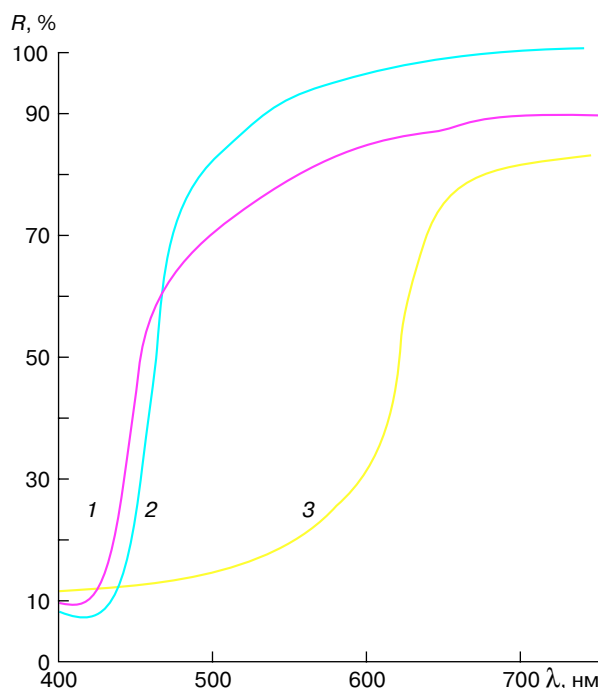


Рис. 3. Эталонные спектры диффузного отражения: 1 – $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_{13}$; 2 – PbO_p ; 3 – PbO_t .

чию в ней свободной PbO_t . Таким образом, метод СДО дополняет предыдущий метод ДТА по второму компоненту системы (оксид свинца).

2.1.3. Рентгенофазовый анализ

Рентгенографические методы наряду с нейтронографией являются наиболее достоверными и информативными методами фазового анализа кристаллических структур. Однако особой ценностью этот метод обладает лишь в том случае, когда известны табличные (эталонные) значения углов дифракции рентгеновских лучей на той или иной кристаллической решетке. Поскольку при синтезе новых соединений часто возникает ситуация, при которой эталонных спектров рентгеновской дифракции не существует, исследователям приходится иногда рассчитывать теоретически те или иные кристаллические решетки и сравнивать эти расчеты с экспериментальными данными. Хотя эта работа весьма трудоемка, тщательный рентгенофазовый анализ является самым надежным из рассматриваемых методов и дает возможность окончательно идентифицировать структуру полученных кристаллических соединений.

2.1.4. Температурная зависимость электропроводности

Сущность этого метода заключается в том, что наклон температурной зависимости электропроводности σ кристаллов в координатах $\ln \sigma - 1/T$ к

оси абсцисс зависит от структурных изменений, которые могут происходить в кристаллах при тех или иных воздействиях.

Метод температурной зависимости электропроводности является весьма простым, но достаточно чувствительным методом изучения полиморфных переходов, позволяющим уточнить границы начала реакции взаимодействия и существования фаз в системах, констатировать обратимость переходов. Этот метод особенно эффективен в сочетании с ДТА. Однако сам по себе, без других методов анализа реакций, протекающих в системах, он теряет свои преимущества, поскольку изменение наклона $\sigma = f(T)$ зависит от слишком многих факторов. Поэтому при изучении твердофазных реакций этот метод используется как дополнительный.

2.2. Получение $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$

Реакция твердофазного взаимодействия в стехиометрической смеси $2\text{PbO} + 3\text{Bi}_2\text{O}_3$ носит стадийный характер и протекает по эндотермической схеме. Идентификация природы всех превращений методом спектров диффузного отражения и температурной зависимости электропроводности показала, что максимум в области $833 < T < 873$ К, хорошо выраженный на кривой ДТА, отражает реакцию присоединения оксидов, в результате которой образуется промежуточный твердый раствор. Появление в системе новой фазы фиксируется и скачком электропроводности на кривой $\sigma(T)$. Далее в области $883 - 893$ К ход кривой стабилизируется и характеризуется постоянным наклоном.

Непосредственно висмут свинца $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ образуется в области $883 - 903$ К. СДО продуктов отражает формирование края поглощения, типичного для монофазного соединения и не совпадающего с таковыми у исходных оксидов.

Соединение $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$, полученное твердофазным синтезом при 885 ± 5 К, представляет собой поликристаллический порошок желтого цвета. СДО характеризуется достаточно резким краем поглощения в области $455 - 465$ нм, что соответствует оптической ширине запрещенной зоны $\Delta E = 2,75 \pm 0,05$ эВ при $T = 300$ К.

Однако существует и ряд особенностей синтеза $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$.

Во-первых, положение края сильного поглощения оказывается зависящим от режима охлаждения образцов и их последующей технологической обработки. Так, желтые образцы $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$, полученные отжигом при 888 К и медленном квазистационарном охлаждении, изменяют цвет вплоть до оранжевого с возрастанием скорости охлаждения. Изменение окраски носит объемный характер.

Во-вторых, на рентгенограммах обнаружено существование некоторых трудно идентифицируемых рефлексов, при этом сами рентгенограммы

оказываются зависящими от названных выше факторов.

В-третьих, при охлаждении на кривых $\sigma(T)$ наблюдаются скачки электропроводности, на которые также влияет режим охлаждения. Наличие скачкообразных участков на кривых $\sigma(T)$, типичных для фазовых превращений, неопределенность положения края поглощения, сложность рентгенограммы вызывают необходимость детального рассмотрения твердофазной реакции формирования и сохранения $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$.

3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$

Приведенная выше информация о твердофазном синтезе свидетельствует о сложном и неоднозначном характере фазообразования в $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$. Можно показать, что в зависимости от условий охлаждения синтезированное соединение получается в двух фазах: желтой, которую будем называть β -фазой, получаемой при медленном квазистационарном охлаждении; и оранжевой, которую будем называть α -фазой, получаемой при закалке синтезированного материала от $T \geq 883$ К. Быстрое охлаждение позволяет сохранить продукт этой реакции до комнатной температуры, о чем свидетельствует изменение цвета образцов.

Для проверки этого предположения, а также для определения интервала температур начала и конца реакции можно использовать методы ДТА, СДО и $\sigma(T)$. Процесс необходимо рассмотреть в окрестностях температуры 878 К по двум направлениям: статическое — изучение продуктов изотермического обжига и динамическое — изучение изменения β -фазы в процессе нагревания и охлаждения.

Переход из низкотемпературной β -фазы в высокотемпературную α -фазу происходит при $T \geq 873$ К и сопровождается значительным эндотермическим эффектом. Поглощение тепла настолько велико, что составляет 96% энергии, необходимой для плавления соединения. Подобные эффекты в кристаллах характерны для глубоких структурных изменений, носящих столь же радикальный характер, что и эффект плавления.

Весьма наглядным оказывается метод динамической отражательной спектроскопии — изменение с температурой коэффициента диффузного отражения при фиксированной длине волны (рис. 4). Скачкообразное изменение коэффициента диффузного отражения в области $868 - 878$ К убедительно свидетельствует о превращениях в объеме вещества и точно указывает на температурный интервал, в котором скорость протекания реакции максимальна. В этом плане метод динамической отражательной спектроскопии является более точным, чем ДТА, и более независимым, чем $\sigma(T)$. Температурная область протекания реакции,

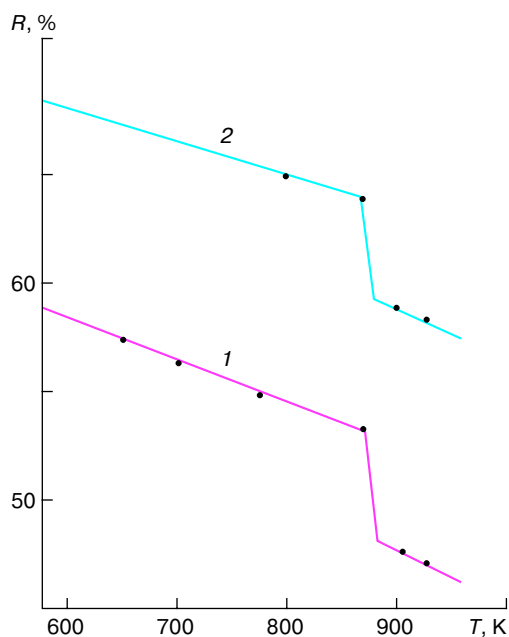


Рис. 4. Динамический спектр отражения при переходе $\beta \rightarrow \alpha$.

подтвержденная данными динамической отражательной спектроскопии, составляет 873 ± 5 К.

Анализ показывает, что при закалке в жидком азоте от 873 К это соединение сохраняется в метастабильном состоянии во всем диапазоне температур от 873 до 77 К.

Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ показывает, что для этого материала в области 850 – 880 К характерен скачок электропроводности. Значение σ в диапазоне 850 – 875 К быстро нарастает, а затем в узком интервале 875 – 879 К резко (скачком) увеличивается на 1,5 порядка. После этого температурный ход σ стабилизируется и характеризуется постоянным наклоном. При охлаждении наблюдается температурный гистерезис $\sigma(T)$. В области 852 – 845 К значение σ скачком уменьшается, но не возвращается к первоначальному. Однако с увеличением скорости охлаждения σ в этой температурной области почти не испытывает скачка, что свидетельствует о возможности сохранения высокотемпературного состояния и в более низкотемпературной области.

Рентгенофазовый анализ показывает, что высокотемпературная α -фаза соответствует монофазному соединению $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$, которое характеризуется гексагональной кристаллической решеткой. При закалке в жидком азоте от 873 К это соединение сохраняется в метастабильном состоянии во всем диапазоне температур от 873 до 77 К. Низкотемпературная β -фаза не является монофазным соединением, а представляет собой композицию $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ и твердо-

го раствора состава $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$. Последний характеризуется тетрагональной ячейкой.

Таким образом, фазовый переход обусловлен реакцией разложения $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ на $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$.

Закаливание сохраняет до 90% α -фазы, то есть самого $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$, механическое растирание стимулирует обратный переход и превращение метастабильной при комнатной температуре α -фазы в стабильную β -фазу.

4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$

Оптические свойства $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ можно исследовать, например, методом СДО. В оптике известно, что коэффициент поглощения порошкообразных веществ связан с коэффициентом диффузного отражения толстых слоев следующим образом:

$$\alpha = \frac{1}{2l} \ln \frac{((1-r_0)^2 + 2r_0(1-2r_0)(1-R_\infty)^2)/R_\infty}{((1-r_0)^2 - 2r_0(1-R_D)^2)/R_\infty},$$

где l – размер кристаллов исследуемого вещества,

$$r_0 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2,$$

n_1 и n_2 – показатели преломления вещества и среды.

Рассмотрим оптические свойства в видимой области спектра в диапазоне 90 – 973 К.

Покажем, что для $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ характерно существование двух механизмов оптического поглощения. В области больших α (энергия падающих квантов света $h\nu > 2, 4$ эВ) поглощение может быть объяснено прямыми разрешенными переходами с шириной запрещенной зоны $E_{\text{опт}} = 2,28 \pm 0,02$ эВ.

В длинноволновой области ($h\nu < 2,4$ эВ) при меньших значениях коэффициента поглощения зависимость $\alpha(h\nu)$ описывается так называемым правилом Урбаха, маскирующим междоузельные переходы:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[- \frac{\sigma(h\nu_0 - h\nu)}{kT} \right],$$

показатель крутизны экспоненты которого (σ) слабо зависит от температуры и аппроксимируется уравнением Мара

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{h\nu_0} \operatorname{tg} h \left(\frac{h\nu_0}{2kT} \right).$$

Существенно отличный спектр поглощения имеет β -фаза (рис. 5). В области $h\nu > 2,5$ эВ поглощение характеризуется прямыми разрешенными переходами с $E_{\text{опт}} = 2,50 \pm 0,02$ эВ, а в области $h\nu < 2,5$ эВ, $h\nu > 2,5$ эВ край поглощения описывается уравнением Урбаха. Температурная зависимость края Урбаха β -фазы распадается на два семейства кривых с абсциссами фокальных точек $h\nu_{01} = 3,2$ и $h\nu_{02} > 2,69$ эВ. Это обстоятельство, а также значения $E_{\text{опт}}$ можно

рассматривать как еще одно подтверждение бифазности β -фазы.

Таким образом, исследование температурной зависимости экспоненциального края поглощения может служить еще одним оптическим методом исследования фазового состава бифазных систем, компоненты которых имеют близкие края сильного

поглощения, плохо разрешаемые на изотермических спектрах пропускания или поглощения.

Изученные спектры также свидетельствуют о том, что висмутаты свинца следует отнести к разряду естественно разупорядоченных кристаллических соединений, поскольку экспоненциальная зависимость Урбаха свидетельствует о существовании хвостов плотности электронных состояний энергетических зон, характерных для разупорядоченных и стеклообразных соединений несвязанных электронов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный выше материал показывает, что тройное соединение $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ является высокоомным полупроводником (удельная электропроводность его составляет $\sigma \sim 10^{-11} \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$). Видно, что при низких температурах (вплоть до 410 К) проводимость $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ носит примесный характер, то есть определяется носителями заряда, освобожденными с уровня прилипания глубиной $\sim 0,3 - 0,7 \text{ В}$.

Выше 410 К преобладает уже собственная проводимость, то есть определяется термическими переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Термическая ширина запрещенной зоны, которую можно определить из высокотемпературного участка $\sigma(T)$, составляет $\sim 2,2 \text{ эВ}$.

В данной статье рассмотрен только один представитель позиционно неупорядоченных кристаллов $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$, который, однако, не является единственным в этой системе. В настоящее время установлено, что позиционная неупорядоченность не только приводит к специфике оптических и фотоэлектрических свойств, но и обуславливает ряд общих кристаллохимических особенностей. Так, все они претерпевают структурные фазовые переходы и наблюдается сильная тенденция к образованию устойчивых бифазных систем. Легкому протеканию полиморфных переходов и других твердофазных реакций способствует наличие в этом классе веществ большого числа вакантных пустот и значительная подвижность атомов неупорядоченных компонентов. Фазовые переходы и образование бифазных структур приводят к возникновению большого числа дефектов и локальных состояний в междолинных областях, что существенно усиливает эффекты, обусловленные позиционной неупорядоченностью решетки. В результате эти кристаллические полупроводники по своим электрофизическим свойствам приближаются к классу аморфных полупроводников. При этом они проявляют уникальное сочетание физических свойств, характерных как для кристаллических полупроводников (например, возможность управления электропроводностью за счет легирования малыми количествами примесей и др.), так и для стеклообразных (в частности, высокая радиационная стойкость, большая разрешающая способность при записи

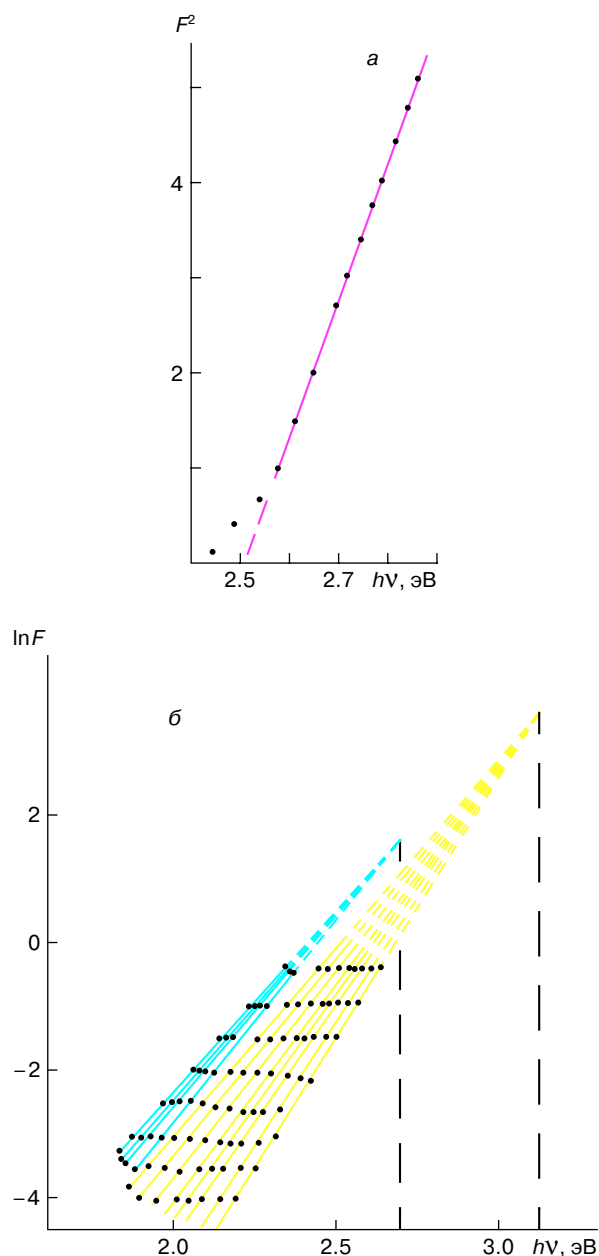


Рис. 5. Спектры поглощения β -фазы $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$. *a* – Прямые разрешенные переходы; *б* – экспоненциальный спад длинноволнового края сильного поглощения для различных температур: 1 – 77, 140, 180, 296, 373, 473, 573, 673, 773, 848, 883, 905 К соответственно.

информации и др.). Эти особенности делают класс позиционно неупорядоченных материалов перспективным для использования в полупроводниковой электронике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. М.: Мир, 1982. Т. 1.
2. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
3. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Особенности термодинамики суперионных проводников // Успехи физических наук. 1982. Т. 136. В. 4. С. 693 – 728.
4. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
5. Иванов А.П. Оптика рассеивающих сред. Минск: Наука и техника, 1969.

6. Анисимова Н.И., Бордовский Г.А., Лифшиц В.А. Природа высокотемпературного фазового перехода в $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 3. С. 485 – 488.

* * *

Геннадий Алексеевич Бордовский, доктор физико-математических наук, профессор, академик Российской академии образования. Ректор Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, профессор кафедры физической электроники этого университета. Развил новое научное направление в физике позиционно неупорядоченных высокоомных полупроводников и возглавляет научную школу, работающую в этой области. Автор более 200 научных работ и изобретений.