

УДК 621.315.592

РЕНТГЕНОВСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В $Pb_{1-x}Ge_xSe$

В. Ф. Козловский, А. И. Лебедев, Ю. Е. Петров

В электрических измерениях, проведенных на монокристаллических образцах n - $Pb_{1-x}Ge_xSe$ ($x=0.02-0.08$), обнаружено аномальное рассеяние носителей, указывающее на происходящий в кристаллах фазовый переход (ФП) 2-го рода. Установлена зависимость температуры ФП от состава кристалла. Рентгеновскими исследованиями доказан ромбоэдрический тип искажения кубической решетки ниже T_c и найдена температурная зависимость угла ромбоэдра. Показано, что введение примеси теллура резко понижает температуру ФП. Обсуждаются причины закономерного понижения T_c в твердых растворах халькогенидов свинца — германия при замещении $Te \rightarrow Se \rightarrow S$.

В последние годы резко возрос интерес к исследованию структурных фазовых переходов (ФП) в узкозонных полупроводниках группы A^4B^6 . Наиболее подробно изучены ФП в $SnTe$ и твердых растворах $Pb_{1-x}Ge_xTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$; свойства $Pb_{1-x}Ge_xSe$ в этом плане почти не исследованы. Обнаруженная в [1] особенность на температурной зависимости ширины запрещенной зоны в $Pb_{0.96}Ge_{0.04}Se$ связывалась с происходящим ФП 2-го рода. О том же может свидетельствовать и отрицательный температурный коэффициент ширины запрещенной зоны, обнаруженный в кристаллах с $x=0.2$ и 0.3 [2]. Однако до сих пор никаких сведений о кристаллической структуре $Pb_{1-x}Ge_xSe$ при низкой температуре и о зависимости температуры ФП от состава твердого раствора в литературе опубликовано не было.

Интерес к изучению ФП в $Pb_{1-x}Ge_xSe$ вызван следующими обстоятельствами. В $Pb_{1-x}Ge_xTe$ появление сегнетоэлектрического ФП связывается с кооперативным движением нецентральных атомов Ge^{+2} в решетке $PbTe$ [3, 4]. Ввиду сходства соединений $PbTe$ и $PbSe$ аналогичное поведение атомов Ge можно ожидать и в твердом растворе $Pb_{1-x}Ge_xSe$. Во-вторых, в кристаллах $Pb_{1-x}Ge_xSe$ p -типа проводимости атомы Ge могут находиться в двух зарядовых состояниях (Ge^{+2} и Ge^{+4}) [5], что неизбежно должно отражаться на кооперативном поведении атомов Ge . Для объяснения особенностей поведения уровня Ферми в таких образцах уже привлекались идеи о локальном фазовом переходе в системе примесных атомов Ge [6].

Для выяснения этих вопросов в настоящей работе проведены электрические и рентгенодифрактометрические исследования, позволившие определить зависимость температуры ФП от состава твердого раствора $Pb_{1-x}Ge_xSe$ и установить тип искажения кубической решетки в низкосимметричной фазе.

Электрические исследования выполнены на монокристаллах $Pb_{1-x}Ge_xSe$ ($x=0.02-0.08$) n -типа проводимости ($n \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), выращенных методом сублимации. Состав кристаллов совпадал с точностью 0.1 ат. % с составом шихты. Параметр кристаллической решетки a определялся с точностью $\pm 0.0003 \text{ \AA}$ на однофазных отожженных при 620°C порошках на дифрактометре ДРОН-2 по линиям разрешенного K_α -дублета Co -излучения с экстраполяцией данных к $\theta=90^\circ$. Зависимость a от состава кристаллов оказалась нелинейной и при 20°C описывалась эмпирической форму-

лой $a(x) = 6.1253 - 0.327x - 0.51x^2$ (Å). Полученная зависимость согласуется с данными [6], но явно отличается от результатов [2].

Низкотемпературные рентгеновские исследования проводились на дифрактометре ДРОН-1 с приставкой УРНТ-180. Методика электрических измерений была аналогична описанной в [7].

Электрические измерения. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ образцов $Pb_{1-x}Ge_xSe$ различного состава показаны на рис. 1. У всех исследованных образцов на кривых $\rho(T)$ наблюдается особенность, температура которой (T_c) закономерно возрастает с увеличением содержания Ge в кристаллах. Появление этой особенности мы связываем с аномальным рассеянием носителей, вызван-

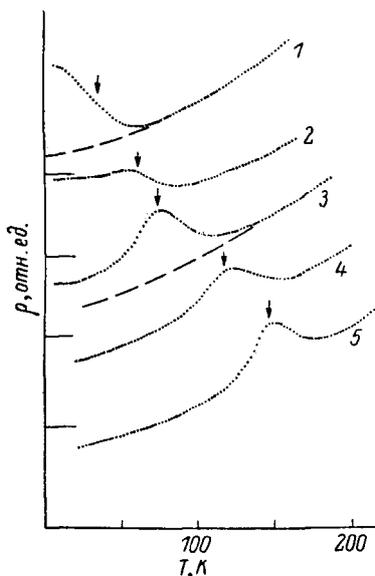


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления ρ от температуры для образцов $n-Pb_{1-x}Ge_xSe$ различного состава.

x , ат. %: 1 — 2, 2 — 3, 3 — 4, 4 — 6, 5 — 8. Штриховые линии показывают поведение кривых $\rho(T)$ в $PbSe$ (без ФП). Стрелками указаны значения T_c . В образцах с малыми x появление особенности при T_c удается надежно обнаружить только на кривых $d\rho/dT(T)$.

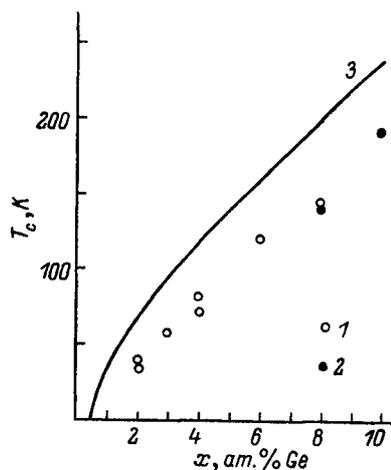


Рис. 2. Зависимости температуры T_c от состава x образцов $Pb_{1-x}Ge_xSe$.

1 — данные электрических измерений, 2 — данные рентгеновских измерений, 3 — зависимость $T_c(x)$ для $Pb_{1-x}Ge_xTe$.

ным ФП в кристаллах $Pb_{1-x}Ge_xSe$. Амплитуда особенности резко (примерно как $\Delta\rho \sim x^2$) возрастает с увеличением x . Достаточно большая ширина этой особенности по сравнению с $Pb_{1-x}Ge_xTe$ [7, 8], по-видимому, обусловлена более высокой концентрацией электронов в наших образцах.

В образцах $Pb_{1-x}Ge_xSe$ с $x \leq 0.04$ наблюдается эффект «закалки», аналогичный обнаруженному ранее в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ и $PbTe_{1-x}S_x$ [9]: величина ρ (4.2 К) после закалки образцов от температуры T_c в жидкий гелий была на 5—13 % больше, чем после медленного охлаждения. В образцах с малыми x при низких температурах обнаружено необычно сильное возрастание ρ , которое исчезает при увеличении x (рис. 1). Аналогичное, хотя и менее выраженное, возрастание ρ наблюдалось ранее в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ [10]. Таким образом, можно видеть, что в $Pb_{1-x}Ge_xSe$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe$ особенности в рассеянии носителей, вызванные ФП, оказываются практически одинаковыми.

Зависимость температуры T_c от состава x твердого раствора $Pb_{1-x}Ge_xSe$ представлена на рис. 2. Там же для сравнения приведена кривая $T_c(x)$ для $Pb_{1-x}Ge_xTe$ [8]. Зависимости $T_c(x)$ в обоих материалах ведут себя аналогично; кривая для $Pb_{1-x}Ge_xSe$ проходит ниже кривой для $Pb_{1-x}Ge_xTe$. Температура ФП, определенная в [1] из данных по оптическому поглоще-

нию в кристалле $Pb_{1-x}Ge_xSe$ с $x=0.04$ ($T_c \approx 96$ К), хорошо согласуется с нашими результатами.

Отсутствие гистерезиса на кривых $\rho(T)$, записанных при охлаждении и нагревании, говорит о том, что ФП в $Pb_{1-x}Ge_xSe$ является переходом 2-го рода. Этот вывод подтверждается рентгеновскими исследованиями, к изложению которых мы переходим.

Рентгеновские исследования. Хотя приведенные выше данные позволяют с уверенностью говорить о ФП в $Pb_{1-x}Ge_xSe$, они не позволяют судить о том, насколько этот ФП близок к переходу 1-го рода, а также установить тип искажения кубической решетки. Кроме того, надо было выяснить, насколько точно температура особенности в $\rho(T)$ совпадает с температурой структурного ФП, определенной из рентгеновских измерений.

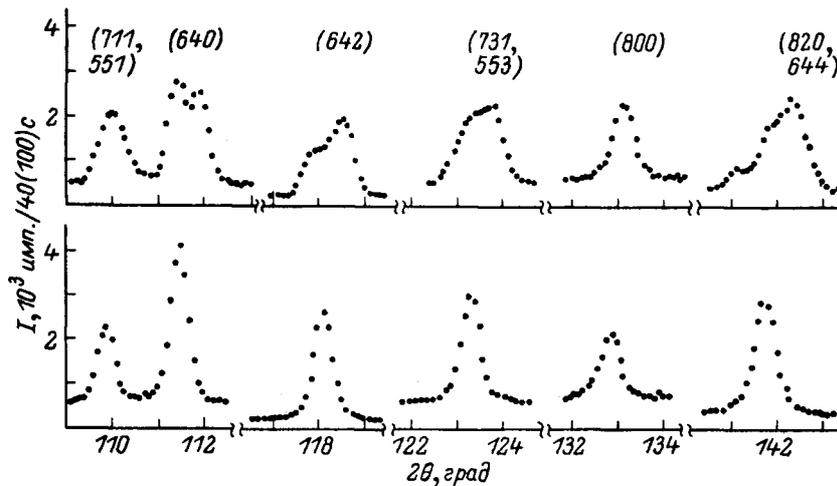


Рис. 3. Дифрактограммы образца $Pb_{0.90}Ge_{0.10}Se$ при $T=96$ К (вверху) и $T=174$ К (внизу).

Время накопления — 40 с для рефлексов (642, 820), 100 с — для остальных.

Измерения проводились на Си-излучении. Монохроматор (LiF) был настроен на $K\beta$ -линию ($\lambda=1.39217$ Å). Дифрактограммы записывались в режиме сканирования с шагом 0.1° (в углах 2θ); время накопления составляло 40—100 с. Для последующего определения величин расщепления рефлексов, профили дифракционных линий аппроксимировались несколькими аналитическими функциями. Наилучшее описание профиля линии было получено при использовании функции Пирсона

$$I(\theta) = I_{\text{фон}} + A \left(1 + \frac{(\theta - \theta_0)^2}{\Delta^2} \right)^3,$$

для которой минимизируемая функция

$$F = \sum_{i=1}^m (I_{\text{эксп}}(\theta_i) - I_{\text{расч}}(\theta_i))^2 / I_{\text{эксп}}(\theta_i)$$

достигала значений, определяемых флуктуациями статистики счета (согласно критерию χ^2 , $F \approx \chi_{0.5}^2(m)$).

Дифрактограммы образца $Pb_{0.90}Ge_{0.10}Se$ при температурах вблизи T_c и ниже T_c показаны на рис. 3. Видно, что ниже T_c дифракционные линии испытывают заметные искажения, причем рефлексы типа $(hk0)$ расщепляются на две линии равной интенсивности, (hhh) — на две линии неравной интенсивности, рефлексы (hkl) испытывают более сложное искажение, а рефлексы $(h00)$ не изменяются. Аналогичные, хотя и меньшие по величине, искажения наблюдались на дифрактограммах образца с $x=0.08$.

Наблюдаемое расщепление линий однозначно свидетельствует о ромбоэдрическом искажении кубической решетки, как и в случае сегнетоэлектрического ФП в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. Этот вывод показывает ошибочность предположения [1] о том, что ФП в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$ происходит в орторомбическую фазу, в которой кристаллизуется GeSe .

Предполагая, что ширина индивидуального рефлекса в низкотемпературной фазе остается такой же, как в кубической фазе, из анализа профилей нескольких линий была рассчитана температурная зависимость угла ромбоэдра α (рис. 4). Значения углов α , определенных из анализа различных линий, хорошо совпадают. Температура T_c , определенная из рентгеновских измерений, разумно согласуется с данными электриче-

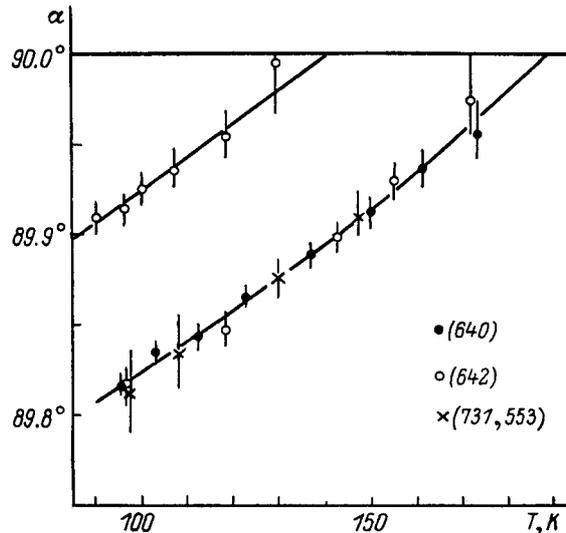


Рис. 4. Температурные зависимости угла ромбоэдрического искажения кубической решетки α для образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$ с $x=0.08$ и $x=0.10$.

Ошибки определения угла α вычислены из условия $F = \chi^2(m)$ при доверительной вероятности $\epsilon = 0.95$.

ских измерений (рис. 2). Искажение решетки около T_c приближенно описывается формулой $\Delta\alpha = \pi/2 - \alpha \approx 4 \cdot 10^{-5} (T_c - T)$; непрерывный характер изменения угла $\alpha(T)$ говорит о том, что ФП в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$ является переходом 2-го рода.

Обсуждение результатов. Близость концентрационных зависимостей $T_c(x)$ и сходное проявление ФП в электрических свойствах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ свидетельствует о том, что ФП в обоих материалах вызван присутствием атомов Ge. Известно, что халькогениды германия кристаллизуются в ромбоэдрической ($\alpha\text{-GeTe}$) и ромбической (GeS , GeSe) решетках, для которых характерно такое смещение атомов Ge, при котором они образуют три короткие связи с атомами халькогена. Поэтому появление ромбоэдрического, а не ромбического, искажения решетки в кристаллах с небольшой концентрацией атомов Ge представляется вполне допустимым, хотя при этом в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$ следует ожидать появления еще одного концентрационного ФП 1-го рода между ромбоэдрической и ромбической фазами.

Полагая, как это установлено для большого числа систем твердых растворов [11], что длины связей металл—халькоген в твердом растворе такие же, как в бинарных соединениях, были оценены величины смещений атома Ge из узла кубической решетки в направлении $\langle 111 \rangle$. Они оказались равными ≈ 0.9 , 1.1 и 0.8 \AA для $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}$ соответственно. Поэтому можно было бы ожидать возрастания T_c при переходе от теллуридов к селенидам.

По нашим экспериментальным данным, однако, наблюдается тенденция понижения T_c при переходе к соединениям с более легкими халькогенами: в $\text{Pb}_{0.90}\text{Ge}_{0.10}\text{Se}$ T_c ниже, чем в $\text{Pb}_{0.90}\text{Ge}_{0.10}\text{Te}$, а в твердом растворе $\text{Pb}_{0.90}\text{Ge}_{0.10}\text{S}$ рентгеновские измерения не обнаружили ФП вплоть до 90 К. Только электрические измерения, проведенные на отожженном поликристаллическом образце $\text{Pb}_{0.90}\text{Ge}_{0.10}\text{S}$, позволили наблюдать особенность типа аномального рассеяния при $T \approx 60$ К.

Наблюдаемые расхождения, по-видимому, связаны с тем, что эффективное диполь-дипольное взаимодействие атомов Ge в действительности определяется не только величиной их смещения, но и величинами радиусов корреляции r_0 [12] и эффективных зарядов Z в матрицах халькогенидов свинца. Последние велики во всех халькогенидах свинца и уменьшаются при переходе к более легким халькогенидам вследствие возрастания степени ионности связей [13]. Оценки радиусов корреляции из имеющихся данных по неупругому рассеянию нейтронов дают значения $r_0 \approx 6$ Å для PbS, PbSe и ≈ 10 Å для PbTe. Это позволяет рассчитать с помощью критерия $n_c r_0^3 \approx 0.013$ [14] порог возникновения сегнетоэлектрического упорядочения в «разбавленной» дипольной системе, при котором дальнейшее (направленное) поле превышает его локальные флуктуации. Для наших кристаллов мы получаем оценку $x_c = 0.1 - 0.3$ ат. % Ge в разумном согласии с экспериментом.

Перевод части атомов Ge в зарядовое состояние Ge^{+4} путем легирования кристаллов акцепторными примесями позволяет ожидать увеличения дипольного момента и тем самым повышения T_c . Нами была опробована эта возможность; для этого образцы $\text{Pb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}\text{Se}$ легировались примесью Tl. Вопреки ожиданиям температура ФП в образце, содержащих 2 ат. % Tl, судя по рентгеновским данным, упала, как минимум, на 40 К ($T_c \leq 95$ К), хотя концентрация дырок в образцах была даже меньше, чем в нелегированных образцах n -типа. Этот результат означает либо то, что атомы Tl ведут себя подобно атомам In в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [15], вызывая появление замороженных поляризованных дефектов, которые понижают T_c [16], либо то, что атомы Ge^{+4} искажают свое локальное окружение иначе, чем атомы Ge^{+2} , что также препятствует установлению дальнего порядка.

В [5] было обнаружено, что при некоторой температуре $T_{\text{хар}}$ появляется излом в температурной зависимости положения примесного уровня Ge^{+4} в p - $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$, что связывалось с локальной перестройкой окружения этих атомов. Значения $T_{\text{хар}}$, однако, лежат в области температур 200—400 К, что заметно превышает наши значения T_c ; кроме того, $T_{\text{хар}}$ убывает с ростом x . Поэтому перестройка центров при $T_{\text{хар}}$, хотя и может рассматриваться как своего рода ФП, не сопровождается возникновением дальнего порядка.

В заключение обсудим причины возрастания ρ при низких температурах в образцах с малыми x . Для объяснения этого явления в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ предлагалась модель — аналог теории эффекта Кондо. Согласно этой модели, в кристаллах с нецентральными атомами удельное сопротивление при низкой температуре должно иметь слагаемое $\rho \sim -\ln T$. Похожие зависимости уже наблюдались в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [10], правда, в узком интервале температур. В наших образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$ возрастание ρ при низкой температуре не описывается такой зависимостью. Интересно, что дополнительное рассеяние в образце $\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02}\text{Se}$ начинается при температурах гораздо выше T_c , так что оно, по-видимому, даже не связано с существованием ФП в кристаллах. По этой причине это рассеяние трудно объяснить и замораживанием неравновесной конфигурации кластеров предупорядочения, наблюдающимся ниже T_c в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ и $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ [9].

Авторы благодарят В. П. Зломанова за поддержку работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бахтинов А. П., Водопьянов В. Н., Гуцуляк В. Г., Орлецкий В. В. УФЖ, 1981, т. 26, № 12, с. 2056—2058.
- [2] *Nikolić P. M.* J. Phys. D, 1969, vol. 2, N 3, p. 383—388.
- [3] Логачев Ю. А., Мойжес Б. Я. ФТТ, 1977, т. 19, № 9, с. 1793—1795.
- [4] *Katayama S., Murase K.* Sol. St. Commun., 1980, vol. 36, № 8, p. 707—711.
- [5] Прокофьева Л. В., Зарубо С. В., Виноградова М. Н., Нижулин Ю. А., Гарцман К. Г. ФТП, 1982, т. 16, № 12, с. 2136—2140.
- [6] *Krebs H., Langner D.* Z. anorg. allg. Chem., 1964, Bd 334, № 1—2, S. 37—49.
- [7] Абдуллин Х. А., Лебедев А. И. ФТТ, 1983, т. 25, № 12, с. 3571—3576.
- [8] *Takaoaka S., Murase K.* Phys. Rev. B, 1979, vol. 20, № 7, p. 2823—2833.
- [9] Абдуллин Х. А., Демин В. Н., Лебедев А. И. ФТТ, 1986, т. 28, № 4, с. 1020—1025.
- [10] *Yamaneri H., Grassie A. D. C., Yusheng He, Loram J. W.* J. Phys. C, 1981, vol. 14, № 15, p. L441—444; *Takano S., Kumashiro Y., Tsuji K.* J. Phys. Soc. Jap., 1984, vol. 53, № 12, p. 4309—4314.
- [11] *Martins J. L., Zunger A.* Phys. Rev. B, 1984, vol. 30, № 10, p. 6217—6220.
- [12] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д. ЖЭТФ, 1980, т. 79, № 3, с. 947—952.
- [13] Волков Б. А., Кушнир В. П. ФТТ, 1983, т. 25, № 6, с. 1803—1811.
- [14] Вугмейстер Б. Е. ФТТ, 1984, т. 26, № 8, с. 2448—2455.
- [15] Лебедев А. И., Абдуллин Х. А. ФТП, 1984, т. 18, № 4, с. 624—627.
- [16] Леванюк А. П., Осипов В. В., Сизов А. Г., Собянин А. А. ЖЭТФ, 1979, т. 76, № 1, с. 345—368.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
30 апреля 1986 г.