

УДК 621.315.592

© 1990

## СТРУКТУРНЫЙ БЕСПОРЯДОК И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$

А. И. Лебедев, И. А. Случинская

Из анализа температурных зависимостей удельного сопротивления образцов  $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$  во всей области существования твердых растворов построена зависимость температуры фазового перехода (ФП) от состава твердого раствора. Показано, что ФП в кристаллах обусловлен наличием в них нецентральных атомов Sn, упорядочение дипольных моментов которых при малых  $x$  невозможно из-за высокого темпа туннельных переходов. В условиях статистического беспорядка, вызванного замещением атомов в анионной подрешетке, темп туннельных переходов уменьшается и ФП становится возможным. С увеличением  $x$  ФП в кристаллах приобретает черты перехода типа смещения, что согласуется с теоретическими представлениями о свойствах системы взаимодействующих частиц, движущихся в многоминимумном потенциале с неглубокими ямами.

Одной из актуальных задач физики фазовых переходов (ФП) является изучение связи между реальным строением кристалла и характером происходящих в нем структурных превращений. Полупроводниковые соединения группы  $A^4B^6$  благодаря своим уникальным кристаллическим и электронным свойствам являются удобными модельными объектами для изучения кооперативных явлений в системе нецентральных примесей (НП). Кроме изучения собственно взаимодействия НП, важно знать, как на эти явления будут влиять такие факторы, как наличие в кристаллах структурных дефектов, примесей и неупорядоченная структура твердого раствора. Последнее и определило особый интерес авторов к изучению свойств четверных твердых растворов соединений  $A^4B^6$ .

Предварительные исследования образцов  $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ , проведенные в [1], обнаружили, что замещение даже небольшой части атомов теллура селеном в образцах с фиксированным содержанием олова ( $x=0.2$ ) приводит к появлению в кристаллах низкотемпературного ФП, которого нет в исходных тройных твердых растворах  $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$  и  $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Se$ . С ростом содержания Se температура ФП  $T_c$  быстро возрастала, проходила через максимум ( $T_{c, \max}=59$  K) и затем уменьшалась до нуля.

В настоящей работе проведены систематические исследования образцов четверных твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$  во всей области существования кристаллов с кубической (при 300 K) структурой. Образцы, как и в [1], готовились сплавлением соответствующих количеств бинарных соединений или тройных твердых растворов с последующим гоменизирующим отжигом при 610—640 °C в течение 70—160 ч. Электрические измерения проводились по методике, описанной в [2].

Характерные температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  для образцов, составленных по разрезу  $(PbTe)_{1-x}(SnSe)_x$ , показаны на рис. 1. Во всех образцах с  $x \geq 0.1$  на кривых  $\rho(T)$  наблюдается пик аномального рассеяния (АР), свидетельствующий о происходящих в кристаллах ФП. С увеличением  $x$  пик систематически смещается в область более высоких температур. На кривых, записанных на образцах с  $x \leq$

$\approx 0.25$  при медленном нагревании и охлаждении, наблюдается небольшой гистерезис (1—2 К), который практически исчезает в образцах с  $x > 0.3$ . Как следует из рис. 1, пик АР наблюдается в образцах обоого типа проводимости; сравнение зависимостей  $\rho(T)$ , проведенное на нескольких парах образцов разного типа проводимости с идентичным составом ( $x \leq 0.2$ ), показывает, что в образцах  $n$ -типа пик АР выражен заметно ярче, чем в образцах  $p$ -типа.

Отметим, что для образца с  $x=0.6$  наши зависимости заметно отличаются от кривых  $\rho(T)$ , приведенных в работе [3]. Зависимости, похожие на

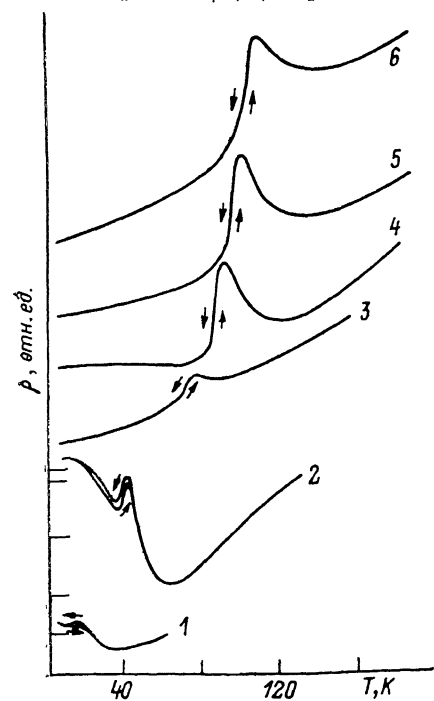


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления для образцов  $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnSe})_x$   $n$  (1, 2)- и  $p$ -типа (3—6) проводимости.

Кривые произвольно смещены вдоль вертикальной оси, начало отсчета для каждой кривой отмечено чертой около вертикальной оси.  $x$ : 1 — 0.1, 2 — 0.15, 3 — 0.3, 4 — 0.4, 5 — 0.5, 6 — 0.6. Стрелками указано направление изменения температуры при записи кривых.

приведенные в [3], мы наблюдали на образцах  $\text{SnTe}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ ; рентгеновский анализ этих образцов, подвергнутых охлаждению до 77 К, указывает на появление в них метастабильной фазы неуставленной структуры.

Зависимость температуры  $T_c$  от состава твердого раствора для всех

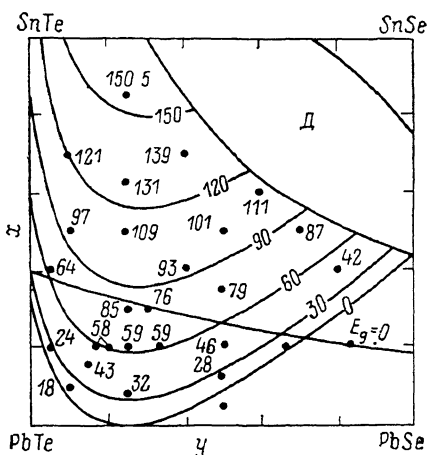


Рис. 2. Зависимость температуры ФП от состава твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ .

Кривая  $E_g=0$  отвечает составам образцов, при которых ширина запрещенной зоны при 77 К равна нулю. Д — двухфазная область.

изученных в работе образцов показана на рис. 2. Точками обозначены составы образцов, цифры рядом с ними указаны полученные в образцах значения  $T_c$ . Путем аппроксимации полученных данных на ЭВМ на рис. 2 проведены кривые, отвечающие составам, при которых достигается указанная рядом с кривой температура  $T_c$ . Максимальное значение  $T_c$ , полученное в образце с  $x=0.85$ ,  $y=0.25$ , составляет 150.5 К, что в 1.5 раза превышает температуру  $T_c$  в лучших объемных образцах SnTe. В кристаллах с близкой к нулю шириной запрещенной зоны (рис. 2) не было замечено никаких отклонений в значениях  $T_c$ . В кристаллах с высокими температурами  $T_c$  происходящий ФП был подтвержден прямыми рентгеновскими измерениями.

В работе [1] мы предположили, что происходящий в кристаллах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$  ФП связан с существованием в кристаллах атомов НП (ФП типа порядок—беспорядок). К сожалению, в настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные доказательства этого предположения. Косвенный эксперимент, который, по нашему мнению, может сви-

детельствовать о появлении в кристаллах НП, — это эффект «закалки», впервые обнаруженный в электрических измерениях в [4]. На рис. 3 показаны зависимости  $\rho(T)$  для характерного образца, иллюстрирующие этот эффект. Кривая 1 записана в режиме медленного нагрева образца со скоростью 0.02 K/c после его быстрой закалки от 77 K до гелшевой температуры со скоростью 5 K/c; кривые 2, 3 получены в процессе последующих медленного охлаждения образца и его нагрева. Видно, что, помимо отмеченного выше гистерезиса, в цикле нагревания—охлаждения кривые, полученные после закалки и после медленного охлаждения образца, заметно отличаются при  $T < T_c$ ; величина  $\rho(4.2\text{ K})$  после закалки примерно на 5% выше, чем после медленного охлаждения. Наблюдаемый эффект был полностью воспроизводим.

По нашему мнению, в системах, испытывающих ФП типа смещения, появление эффекта «закалки» невозможно, поскольку скорость закалки образца ничтожно мала по сравнению со скоростями установления равновесия в таких системах. Напротив, динамика систем, испытывающих ФП типа порядок—беспорядок, такова, что при тех же скоростях закалки в окрестности  $T_c$  в системе могут не успевать установиться ни равновесные термодина-

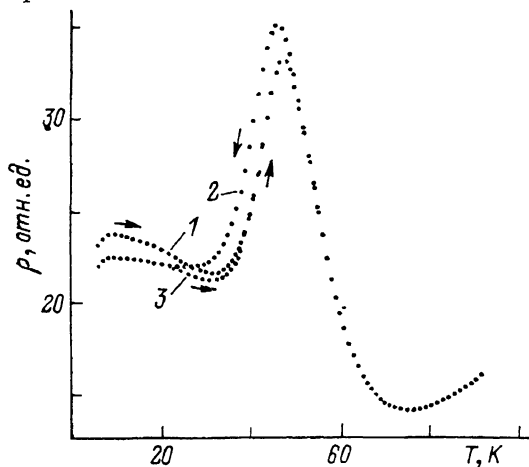


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления для характерного образца  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ , записанные в процессе медленного нагрева после закалки от 77 K (1) и в процессе последующих медленного охлаждения (2) и нагревания (3).

мические флуктуации, ни равновесный дальний порядок, в результате чего в кристалле ниже  $T_c$  замораживается неравновесная «мелкодоменная» конфигурация. Это состояние характеризуется высокой плотностью доменных стенок, которые и являются причиной дополнительного низкотемпературного рассеяния в «закаленных» образцах. Медленная релаксация величины  $\rho$ , наблюдаемая в таких образцах ниже  $T_c$ , свидетельствует о протекающем в кристалле процессе укрупнения доменов.

Таким образом, полученные нами результаты дают основание полагать, что в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$  (по крайней мере при невысоких  $x$ ) ФП является переходом типа порядок—беспорядок. Появление гистерезисных явлений в области пика AP, как было показано в [6], также имеет динамическую природу, и, следовательно, также свидетельствует в пользу переходов порядок—беспорядок.

Какие же атомы в кристалле являются нецентральными? В работе [1] высказывалось предположение о том, что в роли НП, дипольные моменты которых упорядочиваются при понижении температуры, выступают атомы Sn. Однако это объяснение не является единственным: можно выдвинуть альтернативную гипотезу, согласно которой нецентральными атомами в исследуемых кристаллах являются атомы Se (по аналогии с изученными ранее образцами  $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$  [6]), ФП в которых связывался с нецентральностью атомов S). Высказанная гипотеза предполагает, что аналогичное возрастание  $T_c$  должно происходить и в других четверных твердых растворах при замещении теллура на селен, в частности в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ . Однако, как было показано в работе [7] и последовавших за ней исследованиях, в этих образцах замещение до 25% атомов теллура на селен не приводит к сколь-нибудь заметному изменению  $T_c$ ,

что противоречит гипотезе о нецентральности атомов Se. Таким образом, наиболее вероятным объяснением появления ФП в кристаллах  $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$  оказывается предположение о нецентральности атомов Sn. В пользу этого предположения свидетельствуют и мессбауэровские исследования  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , проведенные в [8], в которых обнаружено квадрупольное расщепление линии Sn-119, указывающее на несимметричное положение атома в узле решетки.

Причиной того, что ФП в исследуемой системе при малых  $x$  появляется только в четверных твердых растворах, мы считаем следующее. Как известно, атомы НП могут смещаться из узла решетки в несколько энергетически эквивалентных положений, между которыми возможны тепловые и туннельные перескоки. Если перекрытие волновых функций атомов НП в разных положениях велико, то туннельные переходы способны вообще подавить ФП. В теории ФП эта ситуация качественно описывается моделью Изинга с учетом туннелирования, в которой температура ФП определяется через интеграл взаимодействия  $J$  и энергию туннелирования  $\Delta$  следующим образом [9]:

$$(J/\Delta) \operatorname{th}(\Delta/kT_c) = 1.$$

Легко видеть, что при условии  $J \ll \Delta$  упорядочение невозможно.

Применяя эту модель к тройным твердым растворам, можно считать, что величина  $J$ , которая зависит от среднего расстояния между НП, будет сильно изменяться с концентрацией НП ( $x$ ), а величина  $\Delta$ , определяемая «внутренним устройством» НП, будет зависеть от нее слабо. Пороговая концентрация  $x_c$ , выше которой в кристалле возможен ФП, определяется в этой модели из равенства  $J(x_c) = \Delta(x_c)$ .

Введение в тройной твердый раствор с НП четвертого компонента приводит к появлению в кристалле структурного беспорядка: замещающие друг друга химически различные атомы, статистически располагаясь вблизи атомов НП, нарушают эквивалентность различных смещений НП [10]. Это возмущение может быть описано введением локальных случайных полей, которые уменьшают локальную восприимчивость НП, а следовательно, и  $T_c$ . Величина этого эффекта существенно зависит от того, попадают ли атомы замещения в первую координационную сферу атомов НП, где их влияние должно быть максимальным.

В то же время структурный беспорядок изменяет и эффективный потенциал, в котором движется НП, что не может ни отразиться на величине  $\Delta$ . В частности, при замещении больших атомов атомами меньшего размера (как в нашем случае) возможно заметное увеличение геометрических размеров потенциальной ямы; это может привести к сильному уменьшению  $\Delta$ , которая экспоненциально уменьшается с ростом расстояния между минимумами потенциала. Какой из указанных двух эффектов будет преобладать, зависит от типа НП, свойств замещаемых атомов и их положения в решетке по отношению к НП. Мы считаем, что резкое возрастание  $T_c$  в  $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$  при замещении Te  $\rightarrow$  Se обусловлено быстрым уменьшением изначально большой величины  $\Delta$  для НП Sn, в результате чего условие  $J > \Delta$  в четверном твердом растворе начинает выполняться уже при малых  $x$ .

Интересной, на наш взгляд, особенностью зависимостей  $\rho(T)$  в твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$  является быстрое уменьшение размеров гистерезисной петли при  $x > 0.3$ . Это явление можно было бы связать с простым увеличением температуры  $T_c$  с ростом  $x$ , из-за которого термодинамическое равновесие в кинетически сильно заторможенной системе устанавливается быстрее. Однако в других изученных нами системах ( $Pb_{1-x}Ge_xTe_{1-y}Se_y$ ,  $Pb_{1-x}Ge_xTe_{1-y}S_y$ ), в которых значения  $T_c$  близки и также возрастают с увеличением  $x$ , ширина гистерезисных петель никогда не уменьшалась [5]. Это говорит о том, что для этих процессов существенна не столько сама температура  $T_c$ , сколько тип и концентрация НП.

Как известно [11], возможность отнесения ФП в системе частиц, движущихся в многомимимумном потенциале, к типу смещения или тун-

порядок—беспорядок определяется безразмерным параметром  $\zeta$ , равным отношению глубины потенциальной ямы к энергии одночастичного возбуждения, которая с точностью до численного множителя равна  $kT_c$ . Большая величина энергии туннелирования в твердых растворах с НП Sn означает, что глубина потенциальной ямы не очень велика, и, следовательно, при высоких концентрациях олова (высоких  $T_c$ ) мы легко переходим к пределу смещения, который характеризуется отсутствием эффекта «закалки» и петель динамического гистерезиса. В то же время в четверных твердых растворах с НП Ge и S, в которых  $\Delta$  мало, а потенциальные ямы глубоки, эффекты «закалки» и петли гистерезиса хорошо наблюдаются даже при высоких  $T_c$ .

Другое обстоятельство, которое необходимо иметь в виду при анализе процессов установления равновесия, это то, что потенциал, ответственный за сегнетоэлектрическое упорядочение дипольных моментов НП, имеет конечный радиус взаимодействия [12]. Поэтому при низких концентрациях НП (вблизи порога возникновения упорядоченной фазы) случайно расположенные в решетке НП образуют «рыхлый», сильно разветвленный бесконечный кластер. Установление дальнего порядка в таком кластере происходит крайне медленно, что и определяет заторможенность всех кинетических процессов в этих кристаллах. С ростом  $x$  структура кластера становится все более компактной, что приводит к ускорению всех процессов.

#### Список литературы

- [1] Королева Е. Н., Лебедев А. И., Случинская И. А. // Вестник МГУ, физ., астроф. 1989. Т. 30. № 5. С. 83—85.
- [2] Абдуллин Х. А., Лебедев А. И. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3571—3576.
- [3] Заячук Д. М., Микитюк В. И. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 9. С. 491—493.
- [4] Абдуллин Х. А., Демин В. Н., Лебедев А. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1020—1025.
- [5] Случинская И. А. // Автореф. канд. дис. М., 1989.
- [6] Абдуллин Х. А., Лебедев А. И., Гаськов А. М., Демин В. Н., Зломанов В. П. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 6. С. 229—231.
- [7] Лебедев А. И., Случинская И. А. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 11. С. 425—427.
- [8] Николаев И. Н., Потапов В. П., Шотов А. П., Юрчакевич Е. Е. // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 25. № 4. С. 185—187.
- [9] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. 1981. 736 с.
- [10] Лебедев А. И., Случинская И. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 10. С. 1683—1687.
- [11] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984. С. 142—149.
- [12] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 3. С. 947—952.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
20 декабря 1989 г.