

УДК 621.315.592

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb_{1-x}Sn_xTe$

В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, Ю. С. Харионовский

В монокристаллах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ n -типа в интервале температур 1.6—70 К методом геликонной интерферометрии исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости решетки и зонных параметров, аномалии которых связываются с тремя структурными фазовыми переходами. Установлено, что в окрестности фазовых переходов происходит существенная перестройка электронного спектра, и с увеличением мольной доли теллурида олова температура фазовых переходов сдвигается в область более высоких температур.

Многими исследователями [1-3] был обнаружен структурный фазовый переход в системе $Pb_{1-x}Sn_xTe$, температура которого повышалась с возрастанием x (x — мольная доля теллурида олова в твердом растворе). В некоторых работах [4, 5] представлены экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии в этой системе нескольких фазовых переходов. Так, авторы работы [4] при исследовании распространения звука в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ обнаружили два скачка скорости при разных температурах, происхождение которых связывается с фазовыми переходами. Это подтверждается измерениями теплоемкости, проведенными на этих образцах. Авторы [5], проводившие на монокристаллах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ исследования межплоскостных расстояний и интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в области угла дифракции, соответствующего рефлексу (800), в интервале температур 10—300 К, обнаружили, что для этого материала характерно появление трех аномалий. Эти аномалии интерпретировались, как проявление структурных фазовых переходов, предположительно второго рода. Как в [4], так и в [5] нет прямых определений характера реализуемых фазовых переходов в $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Кроме того, в литературе мало сведений о поведении зонных параметров и кинетических коэффициентов в окрестности фазовых переходов и эти сведения отрывочны. Знание этих параметров приобретает существенное значение для создания на основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ полупроводниковых приборов с заранее заданными характеристиками.

В связи с вышесказанным представляет интерес провести измерения, с помощью которых можно было бы определить характер фазовых переходов, реализующихся в $Pb_{1-x}Sn_xTe$, и исследовать изменения зонных параметров и кинетических коэффициентов в окрестностях этих фазовых переходов. Для этой цели были проведены исследования распространения геликонных волн в монокристаллических образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в интервале температур 1.6—70 К, с помощью которых получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости решетки ϵ_L , концентрации N и продольной эффективной массы $m_{||}^*$ свободных носителей заряда, а также коэффициента анизотропии $K = m_{||}^* / m_{\perp}^*$ (m_{\perp}^* — поперечная эффективная масса).

В настоящей работе исследования проводились на образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ n -типа (№ 1, 2) с составом $x_1 = 0.16$ и $x_2 = 0.18$, концентрацией электронов проводимости при 4.2 К $N_1 = 1.27 \cdot 10^{17}$ и $N_2 = 1.4 \cdot 10^{17}$ см⁻³ соответственно.

Монокристаллы выращены методом Бриджмена и из паровой фазы. Для достижения проводимости n -типа и увеличения подвижности электронов проводимости образцы были подвергнуты термообработке в парах почти того же состава, но с некоторым избытком паров свинца. Содержание олова в образцах контролировалось последовательно методами гидростатического взвешивания, спектрального анализа и измерения параметра решетки.

Измерения проводились в конфигурации Фарадея на радиоспектрометре с круговой поляризацией микроволнового поля в резонаторе, работающем на частотах 36.04 и 26.1 ГГц. Образцы имели форму плоскопараллельных дисков толщиной 0.7—0.9 мм и диаметром 5—6 мм. Плоскость

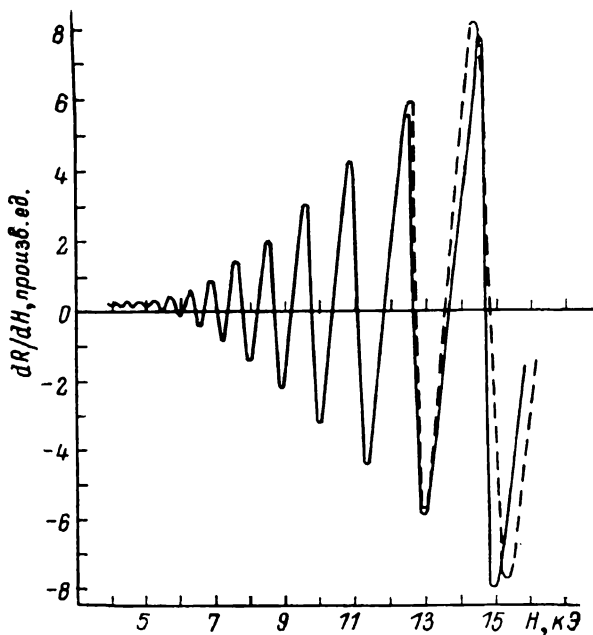


Рис. 1. Осцилляции производной коэффициента отражения по магнитному полю для образца № 1.

образцов перпендикулярна оси четвертого порядка, параллельно которой направлялось внешнее медленно меняющееся магнитное поле. Связь образца с резонатором осуществлялась с помощью экспериментально подобранного отверстия связи в диафрагме, являющейся тыльной стороной резонатора. Температура образца измерялась и стабилизировалась с точностью ± 0.05 К с помощью системы, снабженной германиевым термометром. При низкотемпературных измерениях учитывалось время неупругой релаксации кристалла [6].

Полученные в результате эксперимента осцилляции производной коэффициента отражения по магнитному полю dR/dH на частоте 26.1 ГГц при температуре 4.2 К, обусловленные интерференцией геликоновых волн в образце № 1, изображены на рис. 1. Для определения искомых параметров ϵ_L , N , m_n^* и K осуществлялась машинная обработка кривых dR/dH с помощью метода [7] по программе, составленной на основе дисперсионного уравнения, соответствующего полупроводнику с анизотропными долинами [8], и выражения для коэффициента отражения R [9]. Достоверность в определении этих параметров подтверждается хорошим совпадением расчетных и экспериментальных кривых для обеих рабочих частот, причем для частоты 26.1 ГГц в расчетных выражениях были использованы значения параметров, вычисленные из кривой dR/dH , полученной на частоте 36.04 ГГц. Как видно из рис. 1, совпадение расчета и эксперимента хорошее.

На основании экспериментальных кривых dR/dH при различных температурах и проведенных вычислений искомых параметров получены температурные зависимости ϵ_L , m_{\parallel}^* и K . Для образца № 1 эти зависимости изображены на рис. 2 и 3. Необходимо заметить, что концентрация свободных носителей заряда в исследуемом интервале температур остается постоянной в пределах точности измерений.

Как видно из рис. 2 (кривая 1), при температурах $T_1=8$ К, $T_2=26$ К и в области температур 49—55 К зависимость $\epsilon_L(T)$ имеет аномалии, характерные для фазовых переходов. Наличие фазовых переходов в указанных образцах согласуется также с характером температурных зависимостей зонных параметров (рис. 3), обнаруживающих при тех же температу-

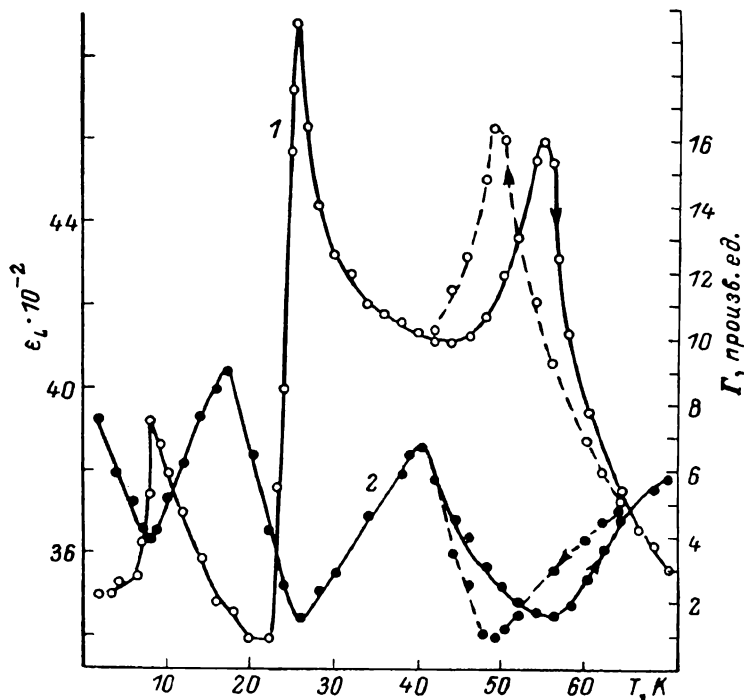


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости решетки ϵ_L (1) и коэффициента прохождения ультразвука Γ через образец (2).

рах максимумы плотности состояний свободных носителей заряда, пропорциональной, как известно [10], величине электронной теплоемкости. Различие значений коэффициента анизотропии до и после переходов указывает, что обнаруженные переходы являются структурными. Отсутствие температурных гистерезисов обсуждаемых величин в окрестности температур T_1 и T_2 и наличие гистерезиса в интервале температур 49—55 К позволяет с большей долей уверенности интерпретировать фазовые переходы при T_1 и T_2 как переходы 2-го рода, а переход в интервале температур 49—55 К как переход 1-го рода.

Аналогичный результат получен для образца № 2, в котором фазовый переход 1-го рода реализуется в области температур 53—58 К, а 2-го рода при температурах 10.2 и 29.5 К.

Для контроля наличия фазовых переходов на образце № 1 производились измерения прохождения ультразвука через образец при постоянном сигнале на входе образца. Измерения были выполнены на частоте 3×10^8 Гц. Результат измерений представлен на рис. 2 (кривая 2). Как видно из рисунка, минимумы прохождения ультразвука (или пики поглощения) появляются при температурах T_1 , T_2 и в интервале температур 49—55 К, т. е. при температурах фазовых переходов в данном образце. Кроме того,

в области температур 49—55 К наблюдается температурный гистерезис минимума прохождения звука. Согласно [11], такое anomальное поглощение ультразвука действительно подтверждает вышеизложенные результаты о наличии в данной системе фазовых переходов.

Отметим интересную особенность: на обнаруженные фазовые переходы практически не влияет внешнее магнитное поле. Действительно, эксперименты на СВЧ проводились во внешнем магнитном поле, а на ультразвуке — без магнитного поля. В обоих случаях наблюдаемые фазовые переходы в одном и том же образце происходят при одних и тех же температурах.

Экспериментально наблюдаемые нами фазовые переходы качественно объясняются с помощью теоретических представлений [12], развитых для

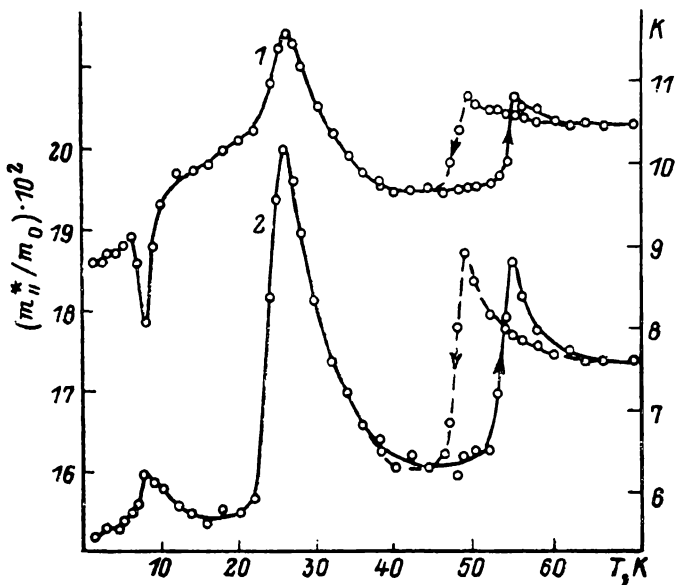


Рис. 3. Температурная зависимость зонных параметров.

1 — коэффициент анизотропии K ; 2 — продольная эффективная масса $m_{||}^*$ электронов проводимости.

структурных фазовых переходов в кристаллах, имеющих более чем одну мягкую моду, а именно: две взаимодействующие нормальные фононные моды. В рассматриваемом нами случае твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$, кристаллизующегося в структуре NaCl, число атомов в элементарной ячейке равно двум, но в объеме кристалла существует две группы элементарных ячеек (с атомами Pb и Te и с атомами Sn и Te). В результате, можно рассматривать так называемую «псевдоэлементарную» ячейку [13, 14], состоящую из трех виртуальных атомов (Te, $(1-x)Pb$, xSn), а само соединение $Pb_{1-x}Sn_xTe$, как двухмодовое. Как показано в работе [12], в зависимости от силы взаимодействия между двумя модами могут иметь место два структурных фазовых перехода 2-го рода при различных температурах T_1 и T_2 , которые при достижении определенного значения силы взаимодействия становятся переходами 1-го рода с одинаковой критической температурой T_3 . Эта картина качественно согласуется с тем, что мы наблюдали в эксперименте. Кроме того, данная интерпретация природы фазовых переходов, обнаруженных нами в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$, не противоречит результатам работы [15], авторы которой экспериментально обнаружили смягчение оптической моды с понижением температуры.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что в системе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ могут иметь место три фазовых перехода: два из которых — 2-го рода, а один — 1-го рода. Природа этих фазовых переходов, вероятно, обусловлена наличием в данной системе двух смяг-

чающихся взаимодействующих нормальных фононных мод. В окрестностях фазовых переходов происходит существенная перестройка электронного спектра и с увеличением мольной доли теллурида олова температура фазовых переходов сдвигается в сторону больших температур.

В заключение авторы благодарят Королюка А. П. за оказанную помощь в проведении измерений на ультразвуке.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Bate R. T., Carter D. L., Wrobel J. S.* Phys. Rev. Lett., 1970, vol. 25, N 3, p. 159—161.
- [2] *Takano S., Hotta S., Kawamura H., Kato Y., Kobayashi K. L. I., Komatsubara K. F.* J. Phys. Soc. Japan, 1974, vol. 37, N 4, p. 1007—1015.
- [3] *Shimada T., Kobayashi K. L. I., Katayama Y., Komatsubara K. F.* Phys. Rev. Lett., 1977, vol. 39, N 3, p. 143—146.
- [4] *Насыбуллин Р. А., Калимуллин Р. Х., Шапкин В. В., Харионовский Ю. С., Джумиго А. М., Бурсиан Э. В.* ФТП, 1981, т. 23, № 1, с. 300—302.
- [5] *Александров О. В., Киселева К. В.* Крат. сообщ. по физике, 1984, № 4, с. 18—21.
- [6] *Браташевский Ю. А., Прозоровский В. Д., Харионовский Ю. С.* ФНТ, 1977, т. 3, № 2, с. 249—251.
- [7] *Прозоровский В. Д., Решидова И. Ю., Браташевский Ю. А., Пырегов Б. П.* ФТП, 1983, т. 17, № 7, с. 1325—1327.
- [8] *Пожела Ю. К.* Плазма и токовые неустойчивости в полупроводниках. М.: Наука, 1977. 367 с.
- [9] *Зеегер К.* Физика полупроводников. М.: Мир, 1977. 615 с.
- [10] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 501 с.
- [11] *Ландау Л. Д., Халатников И. М.* ДАН СССР, 1954, т. 46, № 3, с. 469—472.
- [12] *Lepine Y.* Sol. St. Commun., 1982, vol. 44, N 8, p. 1269—1273.
- [13] *Chang I. F., Mitra S. S.* Adv. Phys., 1971, vol. 20, N 85, p. 359—404.
- [14] *Биленький Б. Ф., Данилюк Ю. В., Волощук Р. Я., Омелян И. П.* УФЖ, 1986, т. 31, № 12, с. 1811—1816.
- [15] *Daughton W. G., Tompson C. W., Gürmen E. J.* Phys. C: Sol. St. Phys., 1978, vol. 11, N 8, p. 1573—1581.

Донецкий физико-технический институт
АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
13 июля 1987 г.