

УДК 621.315.592

© 1992

НОВЫЕ АРГУМЕНТЫ В ПОЛЬЗУ НЕЦЕНТРАЛЬНОСТИ АТОМОВ ОЛОВА В $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ И $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}S_y$

А. И. Лебедев, И. А. Случинская

Исследования электрических свойств твердых растворов $PbSnTeS$, $PbSnTeSe$, а также $PbSnSeS$ подтверждают высказанную ранее гипотезу о нецентральности атомов олова и подавлении их туннельного движения при замещении в анионной подрешетке. В твердом растворе $PbSnTeS$, содержащем две нецентральные примеси (Sn , S), области составов, в которых сегнетоэлектрический фазовый переход индуцирован нецентральными примесями Sn и S , разделены областью с неупорядоченной дипольной структурой.

В предыдущих публикациях [1, 2] нами был обнаружен и исследован фазовый переход (ФП) в четверном твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$. Необычность этого ФП состояла, во-первых, в том, что его появление происходило при существенно меньшей концентрации олова (начиная с $x = 0.08$) по сравнению с тройным твердым раствором $Pb_{1-x}Sn_xTe$, в котором ФП наблюдался при $x > 0.35$. Этот ФП обладал свойствами, свидетельствующими о существовании в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ нецентральных примесей, в роли которых, как предполагалось, выступают атомы Sn .

Во-вторых, неожиданной особенностью ФП в $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ было возрастание температуры ФП T_c при изоэлектронном замещении теллура селеном. Этот эффект отличался от наблюдавшегося до сих пор понижения T_c при изоэлектронном замещении в четверных твердых растворах A^4B^6 с нецентральными примесями [3, 4]. Он не укладывался в рамки предложенного нами объяснения, которое связывало понижение T_c с влиянием случайных полей, возникающих в твердом растворе из-за статистического расположения атомов замещения вокруг нецентральных примесей. Эти поля поляризуют нецентральные примеси и изменяют энергии минимумов различных ям, вызывая наблюдаемое в эксперименте понижение T_c . Взаимодействие упругого момента нецентральной примеси со случайными деформациями в твердом растворе, также приводящее к изменению энергий различных ям, по той же причине должно понижать T_c [5]. Поэтому объяснить увеличение T_c в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ при замещении теллура на селен деформационными эффектами не представлялось возможным.

Для объяснения увеличения T_c в кристаллах $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ при изоэлектронном замещении в [1] была высказана гипотеза, согласно которой атомы олова в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ занимают нецентральные положения в узлах решетки, однако из-за высокого темпа туннелирования между неэквивалентными положениями упорядочение дипольных моментов атомов Sn при низких температурах и малых x невозможно. Замещение части атомов теллура на атомы селена, имеющие меньшие геометрические размеры, не только изменяет энергии минимумов различных ям, но увеличивает смещение нецентральных атомов Sn и высоту

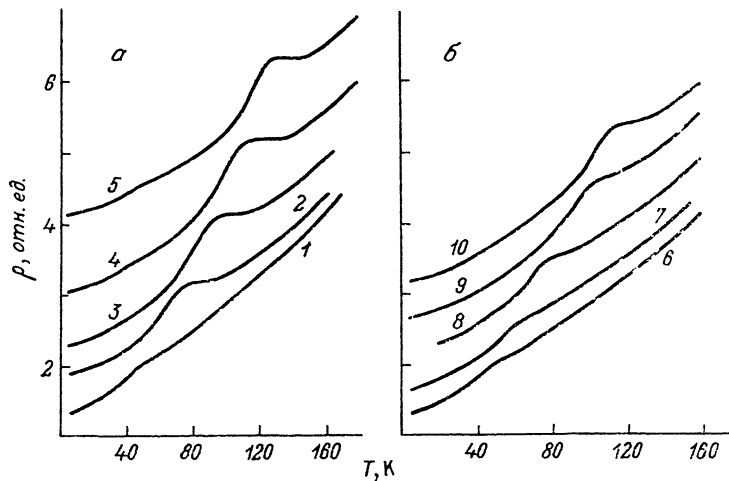


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}(\text{SnS})_x$ (а) и $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}(\text{SnSe})_x$ (б).

x : 1, 6—0, 2—0.011, 3—0.020, 4—0.036, 5—0.070, 7—0.015, 8—0.038, 9—0.087, 10—0.121. Все образцы — p -типа проводимости. Кривые 4, 5, 8, 10 сдвинуты вверх вдоль вертикальной оси на 0.4, 1, 0.3 и 0.2 ед. м-ба соответственно.

энергетического барьера, разделяющего различные минимумы, что приводит к уменьшению темпа туннелирования. При этом эффект от ослабления туннелирования превосходит влияние случайных полей, и диполь-дипольное взаимодействие оказывается достаточным, чтобы в кристаллах с невысокой концентрацией атомов Sn мог произойти ФП.

Высказанная только для одного твердого раствора, эта гипотеза нуждалась в дополнительном подтверждении. В настоящей работе приведены дополнительные аргументы в пользу нецентральности атомов Sn в матрице PbTe. Следуя предложенной нами гипотезе, появление ФП (или резкое увеличение T_c) можно ожидать при разупорядочении в анионной подрешетке в любом твердом растворе, содержащем Sn, поскольку при этом должно происходить подавление туннельного движения нецентральных атомов олова. В частности, можно было ожидать, что замещение в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ части атомов теллура серой также должно стимулировать появление ФП в четверном твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ при содержании олова меньше, чем необходимо для возникновения ФП в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (т. е. при $x < 0.35$), и приводить к резкому возрастанию T_c в образцах, в которых ФП уже происходит ($x > 0.35$).

С целью проверки наших предположений были исследованы образцы PbSnTeS, составленные вдоль двух сечений четверной системы: $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}(\text{SnS})_x$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$. Исследуемые образцы представляли собой литые поликристаллы, подвергнутые гомогенизирующему отжигу при 600—650 °C в течение 60—160 ч. Рентгеновский анализ показал, что все образцы, за исключением образца первого разреза с $x = 0.07$, были однофазными.

На рис. 1, а показаны температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ образцов PbSnTeS, составленных вдоль первого сечения. На всех кривых виден пик аномального рассеяния, связанный с рассеянием носителей на флуктуациях параметра порядка (поляризации) в окрестности ФП. Как следует из рисунка, увеличение содержания серы в твердом растворе приводит к значительному возрастанию T_c и увеличению амплитуды пика аномального рассеяния. Результаты аналогичных исследований зависимостей $\rho(T)$ для образцов PbSnTeSe, составленных по разрезу $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}(\text{SnSe})_x$, показаны на рис. 1, б. Как следует из сравнения рисунков, в обеих системах (PbSnTeS и PbSnTeSe)

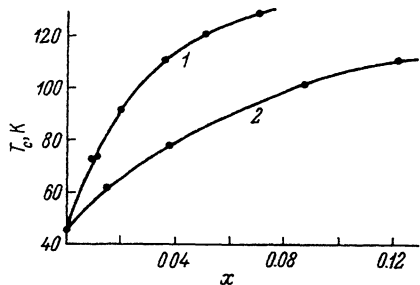


Рис. 2. Зависимость температуры ФП от состава твердых растворов $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}(\text{SnS})_x$ (1) и $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}(\text{SnSe})_x$ (2).

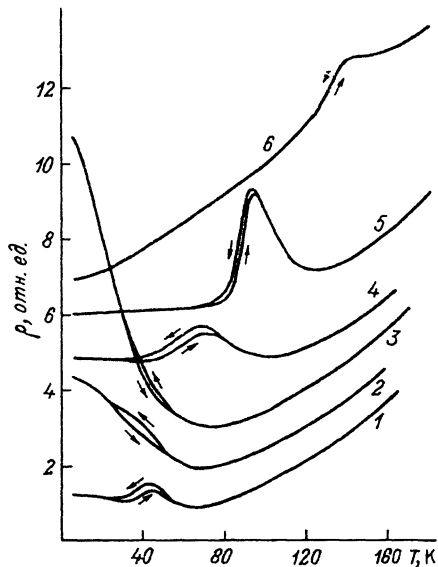


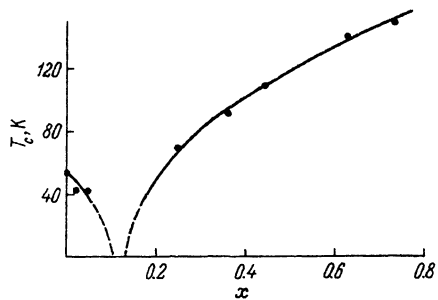
Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.05}$. x : 1 — 0.023, 2 — 0.046, 3 — 0.118, 4 — 0.248, 5 — 0.358, 6 — 0.629. Образцы 1—3 — n -типа проводимости, 4—6 — p -типа. Кривые 2—5 сдвинуты вверх вдоль вертикальной оси на 1, 2, 2.5 и 2 ед. м-ба соответственно. Стрелками указано направление измерения температуры при записи кривых.

наблюдаются весьма похожие изменения формы кривых $\rho(T)$ и температуры ФП при замещении теллура атомами S (Se).

Зависимости температуры ФП от содержания S (Se) в твердых растворах PbSnTeS и PbSnTeSe представлены на рис. 2. Видно, что добавление в твердый раствор серы вызывает более быстрый рост T_c , чем добавление селена. Максимальная температура ФП, полученная в настоящей работе на образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$, составила 159 К в образце с $x = 0.85$, $y = 0.05$.

Интерпретация полученных результатов о влиянии серы на T_c в твердом растворе PbSnTeS осложняется тем, что, как известно, S сама является нецентральной примесью в PbTe [6]. Поэтому необходимо было четко разделить влияние нецентральных атомов серы и олова на ФП.

С этой целью нами были изучены четверные твердые растворы с постоянным содержанием S и переменной концентрацией Sn. Зависимости $\rho(T)$ для этих образцов показаны на рис. 3. Содержание серы в образцах ($y = 0.05$) было выбрано так, чтобы в кристаллах $\text{PbTe}_{1-y}\text{S}_y$ наблюдался ФП, индуцированный нецентральными атомами S. Как следует из рис. 3, по мере увеличения содержания Sn сначала происходит сильное уменьшение амплитуды пика аномального рассеяния и температуры ФП (см. также рис. 4), появляется участок быстрого роста ρ с понижением температуры — дополнительное низкотемпературное рассеяние (ДНТР), появляются гистерезисные петли на кривых $\rho(T)$, записанных в цикле нагревания—охлаждения. В образце с $x = 0.118$ на кривой $\rho(T)$ полностью отсутствует пик аномального рассеяния, что свидетельствует о полном подавлении дальнего порядка. При дальнейшем увеличении содержания олова пик аномального рассеяния появляется снова, причем температура ФП быстро возрастает (рис. 4). До $x = 0.36$ на кривых наблюдаются гистерезисные явления, ДНТР, причем степень выраженности этих явлений быстро уменьшается с ростом x . Важно подчеркнуть, что именно по этим проявлениям и по наблюдаемому в образцах PbSnTeS с $x \approx 0.25$ эффекту «закалки» (важность которого объяснена



увеличении x в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ мы наблюдаем переход от ФП типа порядок—беспорядок к ФП типа смещения. Аналогичное изменение характера ФП при увеличении x наблюдалось в образцах $PbSnTeSe$ [1] и объяснялось особенностями кооперативного поведения нецентральных примесей с неглубокими потенциальными ямами [2]. Такое сходство в поведении двух различных твердых растворов — $PbSnTeS$ ($x > 0.2$) и $PbSnTeSe$ — говорит о том, что появление ФП в них не зависит от сорта атома, осуществляющего замещение в анионной подрешетке, а связано с присутствием в образцах атомов Sn.

В области малых концентраций олова (левая часть на рис. 4), в которой ФП индуцирован нецентральными атомами S, добавление совсем небольших количеств олова в твердый раствор $PbTe_{1-y}S_y$ резко уменьшает T_c . Подобное подавление ФП уже наблюдалось ранее в соединениях A^4B^6 (в том числе и с двумя нецентральными примесями [3]) при добавлении к тройным твердым растворам четвертого компонента и объяснялось влиянием случайных полей [3, 4]. Начиная с $x \approx 0.1$ в образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe_{0.95}S_{0.05}$ амплитуда случайных полей начинает превосходить величину молекулярного поля; при этом дипольные моменты S ориентируются вдоль локальных случайных полей, возникает неупорядоченная дипольная структура, а дальний порядок исчезает. ФП, вновь появляющийся при увеличении x , определяется уже кооперативными процессами, обусловленными нецентральными атомами Sn. Сильная заторможенность процессов установления равновесия в образцах с конкурирующими молекулярным и случайными полями затрудняет определение низких температур ФП (ниже ≈ 40 K) и является причиной неопределенности хода кривой $T_c(x)$ на рис. 4 в этой области температур.

Таким образом, по нашему мнению, в четверных твердых растворах $PbSnTeS$ левая ветвь на зависимости $T_c(x)$ на рис. 4 связана с ФП, индуцированным нецентральными атомами S, а правая — нецентральными атомами олова. Аргументами в пользу нецентральности атомов Sn и их сильного туннельного движения в матрице PbTe, полученными в настоящей работе, являются наблюдение эффекта «закалки» в твердом растворе $PbSnTeS$ с $x \approx 0.25$ и идентичность влияния замещения в анионной подрешетке кристалла на ФП в $PbSnTeS$ и $PbSnTeSe$.

Наблюдаемое в эксперименте более сильное влияние S на температуру ФП по сравнению с влиянием Se (рис. 2) легко объясняется в рамках нашей гипотезы более сильным отличием геометрических размеров замещаемых атомов в первом случае и, следовательно, более быстрым ослаблением эффектов туннелирования при замещении $Te \rightarrow S$, чем при замещении $Te \rightarrow Se$.

Интересно, что наша гипотеза допускает возможность проявления нецентральности олова и в твердых растворах на основе PbSe. Проведенные нами эксперименты обнаружили в образцах $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}S_y$ с $x = 0.2-0.28$, $y = 0.1-0.2$ появление ДНТР ниже 50 K, которое в других твердых растворах соединений A^4B^6 обычно предшествовало появлению ФП и объяснялось возникновением неупорядоченной дипольной структуры в системе нецентральных примесей [4].

Список литературы

- [1] Королева Е. Н., Лебедев А. И., Случинская И. А. // Вестн. МГУ, физ., астрон. 1989. Т. 30. № 5. С. 83—85.
- [2] Лебедев А. И., Случинская И. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1780—1784.
- [3] Лебедев А. И., Случинская И. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 10. С. 1683—1687.
- [4] Лебедев А. И., Случинская И. А. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 11. С. 425—427.
- [5] Козловский В. Ф., Лебедев А. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 531—535.
- [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.

Государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
6 мая 1991 г.
В окончательной редакции
2 декабря 1991 г.
