

УДК 548.73

## РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В УЗКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ ГРУППЫ А<sup>4</sup>В<sup>6</sup>

В. Ф. Козловский, А. И. Лебедев

Проведены рентгеновские исследования искажений ГЦК решетки в ряде твердых растворов полупроводников группы А<sup>4</sup>В<sup>6</sup>, в которых ожидается появление низкотемпературных фазовых переходов (ФП). В образцах Pb<sub>0,8</sub>Sn<sub>0,2</sub>Te и PbTe<sub>0,95</sub>S<sub>0,05</sub> не обнаружено никаких искажений решетки при  $T > 100$  К.

Показано, что введение примесей In и S в твердый раствор Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te понижает температуру  $T_c$  сегнетоэлектрического ФП  $O_h^2 \rightarrow C_{3v}^2$ . Изучено влияние замещения Te  $\rightarrow$  Se на ФП в Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te: в Pb<sub>0,92</sub>Ge<sub>0,08</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> обнаружено немонотонное изменение температуры  $T_c$  и температурного коэффициента угла ромбоэдрического искажения  $da/dT$  с составом  $y$ . Эти явления объяснены влиянием случайных деформационных и квазиэлектрических полей на упорядочение дипольных моментов нецентральных атомов Ge.

В последние годы заметно возрос интерес к изучению низкотемпературных структурных фазовых переходов (ФП) в узкозонных полупроводниках группы А<sup>4</sup>В<sup>6</sup>. Обычно эти ФП обнаруживаются по появлению аномалий различных физических свойств; прямому изучению искажений ГЦК решетки этих соединений при ФП посвящено всего несколько работ [1-9].

Изучение ФП в соединениях группы А<sup>4</sup>В<sup>6</sup> к настоящему времени выявило ряд противоречий, требующих проведения прямых рентгеновских измерений. Так, исследования электропроводности и оптической ширины запрещенной зоны не находят заметных аномалий, которые сопровождали бы предполагаемые в [7, 8] ФП в Pb<sub>0,78</sub>Sn<sub>0,22</sub>Te около 140 и 230 К. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости в PbTe<sub>0,95</sub>S<sub>0,05</sub> около 145 К наблюдалась небольшая особенность, которая также не сопровождалась появлением аномального рассеяния. Обнаруженный в [10] сильный сдвиг температуры ФП в Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te при легировании In не согласуется с выводами [11].

Кроме того, в настоящее время в литературе вообще отсутствуют какие-либо данные о влиянии примесей (в частности, In и S) на структуру низкосимметричных фаз в Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te и о ФП в четверном твердом растворе Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>, который получается при изовалентном замещении теллура селеном в Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te. Разрешению указанных противоречий и изучению влияния примесей на ФП в Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te и посвящена настоящая работа.

Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре ДРОН-1 с приставкой УРНТ-180 аналогично работе [9]. Использовалось монохроматизированное  $K_\alpha$ -излучение меди (монохроматор LiF). Дифрактограммы рефлексов в области углов  $2\theta = 110-140^\circ$  записывались в режиме сканирования с шагом  $0.1^\circ$  (в углах  $2\theta$ ) и статистической ошибкой счета 1-2%. Далее дифрактограммы математически обрабатывались по методике, описанной в [9], при априорно заданных соотношениях  $\lambda_{a2}/\lambda_{a1}$  и  $I_{a2}/I_{a1}$ .

Порошок Pb<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,20</sub>Te (размер частиц  $\sim 10$  мкм) отжигался в вакууме при 230 °С в течение месяца; режим отжига был выбран близким к режиму, использованному в [8] (250 °С, 20 часов). Остальные образцы отжигались в вакууме при  $\sim 550$  °С в течение 1-3 часов.

На рис. 1 приведены температурные зависимости полуширины  $\Delta$  рефлекса (642) в углах  $2\theta$  для образцов  $\text{Pb}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{Te}$  и  $\text{PbTe}_{0.95}\text{S}_{0.05}$  и указаны границы ее возможного отклонения (при доверительной вероятности 0.9) из-за ошибок, вызванных статистическими флуктуациями. Видно, что в пределах ошибки измерений в образцах не обнаруживается никакого систематического уширения линии. Для сравнения на рисунке показана полученная в тех же условиях зависимость  $\Delta(T)$  для образца  $\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}$ , испытывающего ФП при  $T_c=160$  К. Заметим, что при нашей точности измерений мы могли бы легко зарегистрировать указываемое в [8] ромбическое искажение решетки в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . Таким образом, в пределах точности измерений мы не находим искажений ГЦК решетки в образцах  $\text{Pb}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{Te}$  и  $\text{PbTe}_{0.95}\text{S}_{0.05}$ .

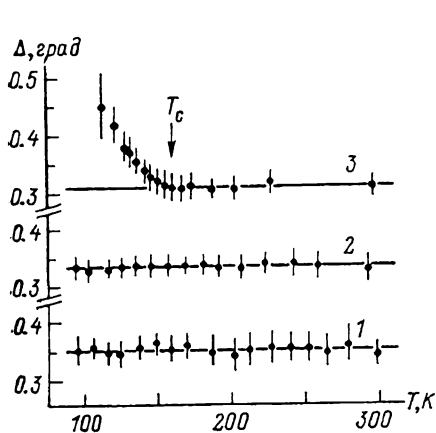


Рис. 1. Температурная зависимость полуширины  $\Delta$  рефлекса (642) для образцов  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$  (1),  $\text{PbTe}_{0.95}\text{S}_{0.05}$  (2) и  $\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}$  (3).

Штрихами указаны границы отклонения  $\Delta$  при доверительной вероятности 0.9.

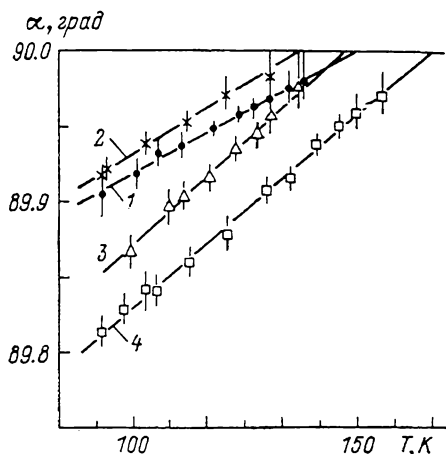


Рис. 2. Температурная зависимость угла ромбоэдра  $\alpha$  псевдокубической ячейки для образцов  $\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}$  (1),  $\text{Pb}_{0.945}\text{Ge}_{0.055}\text{Te}_{0.994}\text{S}_{0.006}$  (2),  $\text{Pb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$  (3) и  $\text{Pb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$  (4).

Штрихами указаны границы отклонения угла  $\alpha$  при доверительной вероятности 0.9.

в области температур  $T > 100$  К. Мы полагаем, что обнаруженные в этих кристаллах аномалии некоторых свойств при 140 и 230 К скорее связаны с перестройкой локального порядка.

Следующая часть работы посвящена изучению искажений кристаллической решетки в образцах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ниже температуры ФП. Появление сегнетоэлектрического ФП в этом твердом растворе связывается с упорядочением дипольных моментов атомов Ge, занимающих нецентральное положение около узлов катионной подрешетки в структуре типа NaCl. Нас интересовало, как введение заряженных и изоэлектронных примесей (In и S) и появление статистического беспорядка в анионной подрешетке при замещении  $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$  повлияют на характер упорядочения нецентральных атомов Ge.

Сначала нами были изучены искажения решетки в нелегированных образцах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ . Для этого, как и в [9], профили искаженных рефлексов (640), (642) разлагались на сумму простых линий, взаимное положение и соотношение интенсивностей которых определяется типом искажения ГЦК решетки. Характер расщепления линий соответствовал ромбоэдрическому искажению решетки. Ниже для большей наглядности мы будем говорить о параметрах псевдокубической ячейки с  $\alpha \approx 90^\circ$ , а не истинной ромбоэдрической ячейки с  $\alpha \approx 60^\circ$ .

Зависимость угла ромбоэдра  $\alpha$  ячейки  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  от температуры показана на рис. 2. Ниже  $T_c$  величина искажения  $\Delta\alpha = 90^\circ - \alpha$  изменяется с температурой линейно:  $\Delta\alpha \approx A(T_c - T)$ . В ходе исследований обнаружи-

Значения температуры ФП, определенной из рентгеновских и электрических измерений, и температурного коэффициента угла ромбоэдрического искажения решетки для ионичных твердых растворов полупроводников группы  $A^4B^8$

Образец	$T_c$ , К		$A$ , $10^{-3}$ град/К
	рентгеновская	электрическая	
$Pb_{0.94}Ge_{0.06}Te$	$160 \pm 1$	160	$1.35 \pm 0.04$
$Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te$	$188 \pm 2$	182	$1.55 \pm 0.05$
$Pb_{0.882}Ge_{0.098}In_{0.02}Te$	$166 \pm 2$	163	$1.54 \pm 0.06$
$Pb_{0.945}Ge_{0.055}Te_{0.994}S_{0.006}$	$145 \pm 2$	—	$1.53 \pm 0.05$
$Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te_{0.8}Se_{0.2}$	$180 \pm 1$	176	$2.13 \pm 0.04$
$Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te_{0.6}Se_{0.4}$	$156 \pm 2$	147	$2.29 \pm 0.09$
$Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te_{0.4}Se_{0.6}$	$134 \pm 2$	112	$2.14 \pm 0.12$
$Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te_{0.2}Se_{0.8}$	$122 \pm 3$	113	$2.19 \pm 0.23$
$Pb_{0.92}Ge_{0.18}Se$	$150 \pm 4$	—	$1.57 \pm 0.14$

Примечание. Указанные в таблице ошибки — среднеквадратичные.

лось, что значения параметра  $A$  зависят от содержания германия (см. таблицу) и оказываются несколько меньше, чем указывают Хонке и др. ( $A \approx 1.7 \cdot 10^{-3}$  град/К [3]). Выяснилось также, что температурная зависимость  $\Delta \alpha(T)$  в  $Pb_{1-x}Ge_xSe$  [9] отличается от зависимости для  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  большей нелинейностью. Из этого можно заключить, что ФП в  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  является переходом 2-го рода, а точка ФП в  $Pb_{1-x}Ge_xSe$  находится значительно ближе к трикритической точке.

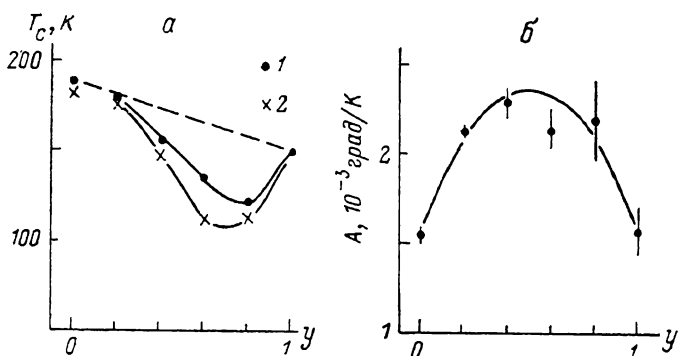


Рис. 3. Зависимость температуры  $T_c$  (а) и температурного коэффициента  $A$  (б) от параметра состава  $y$  твердого раствора  $Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te_{1-y}Se_y$ .

1 — рентгеновские данные, 2 — данные электрических измерений.

Введение примесей In и S в твердый раствор  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  приводит к заметному понижению температуры ФП, составляющему  $\sim 30$  К/ат.% In и  $\sim 10$  К/ат.% S (рис. 2, см. таблицу). Значения  $T_c$ , определенные рентгеновским методом, хорошо согласуются с данными электрических измерений (см. таблицу). Ромбоэдрический тип искажения решетки при легировании сохраняется. Эти результаты подтверждают сделанный нами ранее вывод о понижении  $T_c$  в легированных индием кристаллах [10].

Изучение влияния замещения в анионной подрешетке на ФП проводилось на образцах твердого раствора  $Pb_{1-x}Ge_xTe_{1-y}Se_y$  с фиксированным содержанием германия ( $x=0.08$ ) и  $y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ . Зависимости  $\alpha(T)$  для двух образцов показаны на рис. 2. Значения  $T_c$  и параметра  $A$ , найденные из линейной аппроксимации зависимости  $\Delta \alpha(T)$ , приведены в таблице и показаны на рис. 3. Видно, что замещение атомов в анионной подрешетке приводит к немонотонному изменению температуры  $T_c(y)$ , а величина параметра  $A$  в четверном твердом растворе заметно (в 1.3—1.5 раза) возрастает по сравнению с тройными твердыми растворами  $Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te$  и  $Pb_{0.92}Ge_{0.08}Se$ .

Электрические измерения, проведенные на тех же образцах, подтверждают сильное понижение температуры ФП, причем полученные в этих измерениях значения  $T_c$  лежат на 5–20 К ниже значений, определенных рентгеновским методом (рис. 3, а, см. таблицу). Это обстоятельство, а также появление небольших петель температурного гистерезиса на зависимостях удельного сопротивления, могут свидетельствовать о смене рода ФП со второго на первый в образцах с  $y=0.4-0.8$ . Однако не исключено, что расхождение значений  $T_c$ , определенных двумя способами, связано с различной термообработкой образцов.

Для всех образцов  $Pb_{0.92}Ge_{0.08}Te_{1-y}Se_y$  ( $0 < y < 1$ ) было характерно заметное уширение дифракционных линий (максимальное для образца с  $y=0.6$ ), которое связывалось с появлением микродеформаций в их кристаллической решетке. Такие поля микродеформаций могут препятствовать установлению сегнетоэлектрического дальнего порядка и размывать ФП. Как следует из [12], учет линейной электрострикции при рассмотрении взаимодействия параметра порядка с локальными деформациями позволяет получить лишь линейное изменение  $T_c$  с изменением параметра решетки (в духе приближения виртуального кристалла). Обнаруженные в наших опытах нелинейные зависимости  $T_c(y)$  и  $A(y)$  удается объяснить в рамках феноменологической модели, учитывающей квадратичную электростриксию и существование локальных «замороженных» деформаций. При этом наряду с понижением  $T_c$  деформации приводят к уменьшению коэффициента при инварианте 4-й степени в разложении Ландау, объясняя возрастание параметра  $A$  и допуская смену рода ФП со второго на первый при достаточно сильном возмущении.

Другой, по-видимому, не менее существенный, источник случайных полей также связан с разупорядоченной структурой твердого раствора. Статистический характер распределения атомов Те и Се в анионной подрешетке, нарушая локальную симметрию окружения атомов Ge, делает различные смещения этих нецентральных атомов неэквивалентными, что соответствует появлению в каждом таком узле случайного поля, сопряженного параметру порядка. Это поле, однако, не является чисто электрическим, поскольку оно связано с перестройкой локальных химических связей и появляется даже при изовалентном замещении. Такие сопряженные параметру порядка «замороженные» поля также искажают температурную зависимость параметра порядка (вызывая увеличение эффективного параметра  $A$ ) и понижают  $T_c$  [13].

Таким образом, проведенные рассуждения позволяют связать появление немонотонных зависимостей  $T_c(y)$  и  $A(y)$  в твердом растворе  $Pb_{1-x}Ge_xTe_{1-y}Se_y$  со случайными деформационными и квазиэлектрическими полями. Изменения  $T_c$  и  $A$ , аналогичные рассмотренным, можно отметить и для образца  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , легированного S.

В заключение авторы благодарят В. П. Зломанова за поддержку работы и Ю. Е. Петрова за проведение электрических измерений.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Bierly J. N., Muldower L., Beckman O. Acta Met., 1963, vol. 11, N 5, p. 447–454.
- [2] Muldower L. Bull. Amer. Phys. Soc., 1971, vol. 16, N 1, p. 84.
- [3] Hohnke D. K., Holloway H., Kaiser S. J. Phys. Chem. Sol., 1972, vol. 33, N 11, p. 2053–2062.
- [4] Iizumi M., Hamaguchi Y., Komatsubara K. F., Kato Y. J. Phys. Soc. Jap., 1975, vol. 38, N 2, p. 443–449.
- [5] Clarke R. Phys. Rev. B, 1978, vol 18, N 9, p. 4920–4926.
- [6] Kobayashi K. L. I., Katayama Y., Narita K., Komatsubara K. F., Iizumi M. Inst. Phys. Conf., 1979, ser. 43, p. 441–444.
- [7] Насыбуллин Р. А., Шапкин Б. В., Егоров В. А. В сб.: Элементарные возбуждения в сегнетоэлектриках. Л.: Изд-во ЛГПИ, 1983, с. 44–47.
- [8] Александров О. В., Киселева К. В. Кратк. сообщ. по физ., 1984, № 4, с. 18–21; 1984, № 5, с. 6–10; 1984, № 8, с. 7–10.

- [9] Козловский В. Ф., Лебедев А. И., Петров Ю. Е. ФТТ, 1986, т. 28, № 12, с. 3610—3615.
- [10] Лебедев А. И., Абдуллин Х. А. ФТП, 1984, т. 18, № 4, с. 624—627.
- [11] Kitashiro Y., Tsuji K., Takano S. J. Phys. Soc. Jap., 1984, vol. 53, N 8, p. 2651—2658.
- [12] Лебедев Н. И., Леванюк Г. М., Сигов А. С. ФТТ, 1984, т. 26, № 1, с. 249—252.
- [13] Лебедев Н. И., Леванюк А. П., Сигов А. С. ЖЭТФ, 1983, т. 85, № 4, с. 1423—1436.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Москва

Поступило в Редакцию  
16 сентября 1987 г.

