

О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПОРЯДОК—БЕСПОРЯДОК В КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ СОЕДИНЕНИЯ $ZnGa_2Se_4$

Тигиняну И. М., Урсаки В. В., Фулга В. Н.

Обнаружен аномальный рост удельного сопротивления и амплитуд линий комбинационного рассеяния света монокристаллов $ZnGa_2Se_4$ с температурой при $T \approx 500 \div 510$ К, который связывается с фазовым переходом типа порядок—беспорядок в катионной подрешетке соединения.

Соединение $ZnGa_2Se_4$ относится к классу дефектных алмазоподобных полупроводников $A^{IV}B_2^{III}C_4^{VI}$, кристаллизующихся в тетрагональной решетке с пространственной группой S_4^2 [1]. Оно содержит два типа изопериодических катионов с близкими параметрами (ионными радиусами, электроотрицательностью, атомными массами), что обуславливает большую вероятность их взаимозамещения в решетке [2]. Ранее в результате исследования спектров околокраевого поглощения исходных кристаллов $ZnGa_2Se_4$ и образцов, подвергнутых отжигу при 400°C с последующей закалкой, было сделано предположение о наличии фазового перехода типа порядок—беспорядок в катионной подрешетке соединения при $T \leq 400^\circ\text{C}$ [3]. С целью дальнейшего изучения вопроса о фазовом переходе в данной работе проведено исследование температурных зависимостей удельного темнового сопротивления ρ и спектров комбинационного рассеяния света (КРС) селеногаллата цинка в интервале $300 \div 600$ К.

Исследованные монокристаллы $ZnGa_2Se_4$ выращены методом иодидного транспорта. Электрические контакты к образцам изготовлялись термическим напылением алюминия в вакууме. Спектры КРС измерялись на автоматизированной установке на базе спектрометра ДФС-52 с использованием излучения He—Ne-лазера ЛГ-126 с длиной волны 632.8 нм. Фотоприемником служил ФЭУ-79, работающий в режиме счета квантов.

На рис. 1 приведена температурная зависимость ρ селеногаллата цинка. Видно, что в интервале температур $300 \div 470$ К имеет место некоторый спад удельного сопротивления, в то время как вблизи $T \approx 500 \div 510$ К наблюдается аномальный рост ρ с температурой. При дальнейшем повышении температуры удельное сопротивление опять уменьшается, причем если образец подвергается закалке от $T \geq 550$ К, то он переходит в высокоомное состояние.

На рис. 2 приведены нормированные спектры КРС селеногаллата цинка при температурах 300 и 570 К. Отметим, что вид спектров не зависит от геометрии рассеяния. При 300 К наблюдается ряд линий КРС с максимумами при энергиях $84, 94, 109, 128, 145, 165, 193, 209, 235, 242, 250, 263$ и 285 cm^{-1} , многие из которых были обнаружены ранее в работе [4]. С увеличением температуры происходят уширение линий КРС и их смещение в длинноволновую сторону спектра, а также некоторое увеличение фона. Что касается температурной зависимости величины сигнала КРС, то она напоминает вид зависимости $\rho = f(T)$. Оказалось, что, несмотря на уширение линий КРС, вблизи $T \approx 500$ К происходит увеличение их амплитуд в среднем в $2\text{—}3$ раза (см. вставку на рис. 2).

Тщательный анализ полученных результатов показывает, что фазовый переход типа порядок—беспорядок в катионной подрешетке селеногаллата

цинка происходит при $T \approx 500 \div 510$ К. Именно усиление разупорядоченности решетки и обуславливает, на наш взгляд, увеличение рассеивающей способности образцов в окрестности данного интервала температур. Что касается аномального роста удельного сопротивления кристаллов $ZnGa_2Se_4$ с температурой (рис. 1), то он вызван, по-видимому, резким спадом подвижности носителей при переходе.

Следует отметить, что фазовый переход типа порядок—беспорядок обнаружен и в халькопиритных соединениях $A^{IV}B^{IV}C_2^{VI}$ [5]. Правда, в этих материалах статистическое распределение катионов достигается, как правило, путем бы-

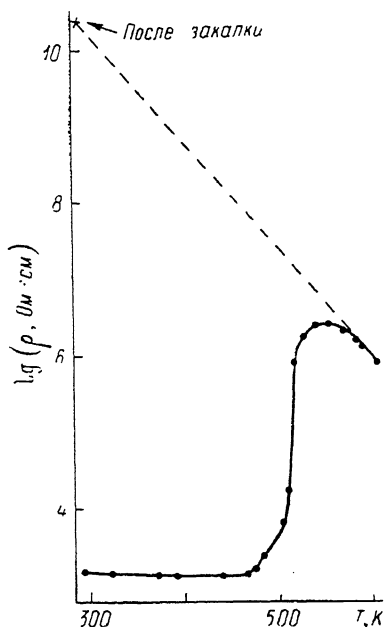


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления $ZnGa_2Se_4$.

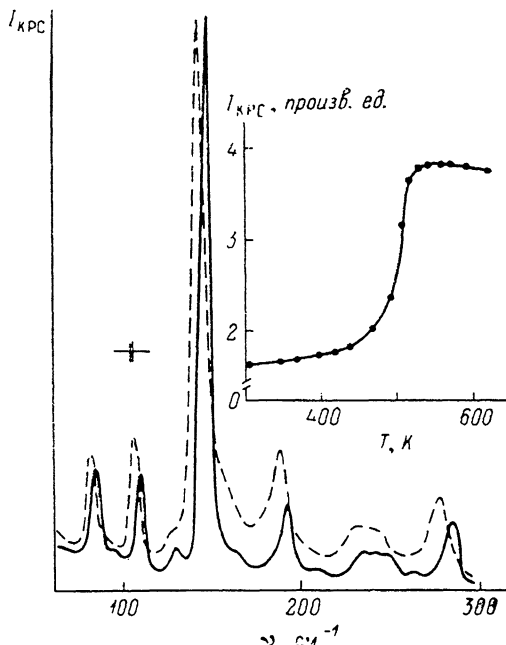


Рис. 2. Нормированные спектры КРС $ZnGa_2Se_4$ при 300 (сплошная кривая) и 570 К (штриховая).

На вставке — температурная зависимость амплитуды линии КРС при 145 см^{-1} .

строго охлаждения расплава. Исключение составляет $ZnSnAs_2$, в котором полное позиционное разупорядочение катионов достигается с помощью закалки кристаллической фазы от температур ~ 680 °С. Однако и в этом случае температура перехода порядок—беспорядок существенно выше, чем в соединении $ZnGa_2Se_4$.

Низкое значение температуры фазового перехода порядок—беспорядок в катионной подрешетке $ZnGa_2Se_4$ приводит, по-видимому, к тому, что в процессе охлаждения образцов после выращивания полного позиционного упорядочения катионов не достигается. Следовательно, при комнатной температуре кристаллы $ZnGa_2Se_4$ могут содержать большое количество неравновесных пар антиструктурных дефектов Zn_{Ga} и Ga_{Zn} . Именно «остаточная» разупорядоченность решетки и приводит, вероятно, к тому, что при 300 К особенности спектров КРС не зависят от геометрии рассеяния (такой экспериментальный факт отмечается и в работе [4]).

Таким образом, в результате исследования температурных зависимостей удельного сопротивления и спектров КРС монокристаллов $ZnGa_2Se_4$ установлено, что при $T \approx 500 \div 510$ К в катионной подрешетке соединения имеет место фазовый переход типа порядок—беспорядок.

В заключение авторы выражают благодарность П. Н. Метлинскому за предоставление монокристаллов.

Список литературы

- [1] Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М., 1968. 268 с.
- [2] Георгобидани А. Н., Радауцан С. И., Тигиняну И. М. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 2. С. 193—212.
- [3] Георгобидани А. Н., Илюхина Э. П., Тигиняну И. М., Урсаки В. В. // Препринт ФИ АН СССР. М., 1986. № 62.
- [4] Lottici P. P., Razzetti C. // Sol. St. Commun. 1983. V. 46. N 9. P. 681—684.
- [5] Константинова Н. Н., Рудь Ю. В., Таиров М. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 9. С. 1580—1584.

Институт прикладной физики АН МССР
Кишинёв

Получена 11.04.1989
Принята к печати 19.04.1989

