

УДК 537.311.33

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Sn_xSe$, ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

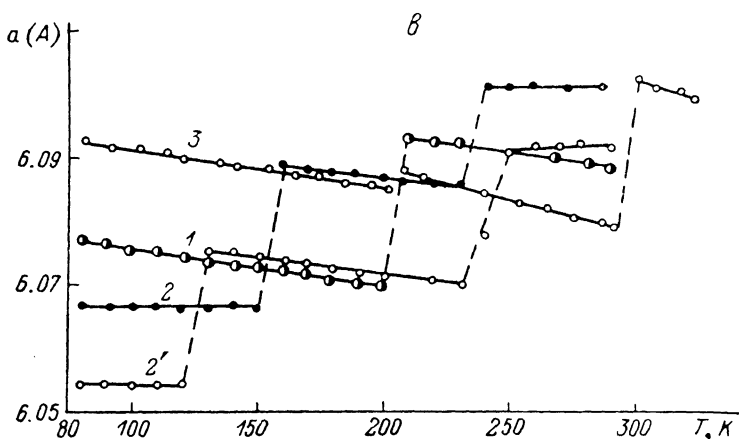
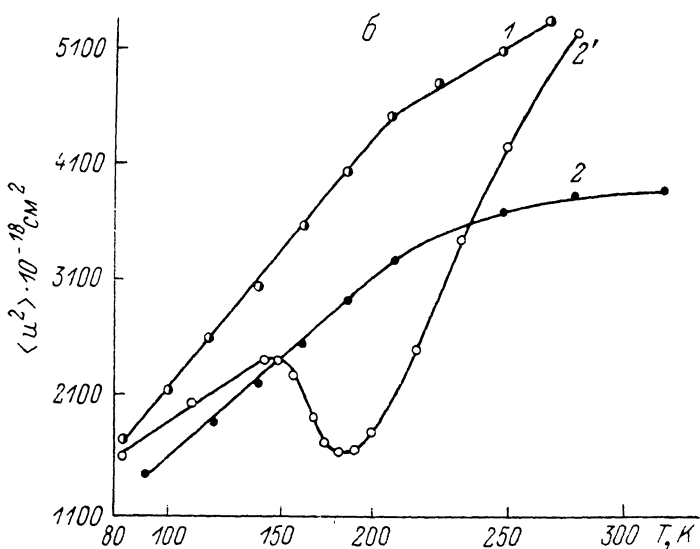
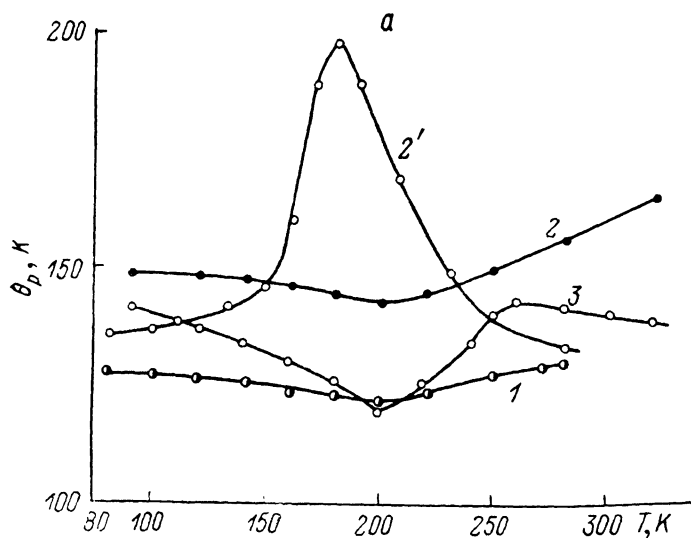
И. В. Мисюра, Ф. И. Бабюк

Исследованы основные динамические характеристики кристаллической решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($X=0.18, 0.22$), легированных марганцем в количестве $10^{18}-10^{19}$ ат·см⁻³. В результате фазового перехода первого рода в матрице, о чем свидетельствует скачкообразное уменьшение объема при $T=200$ К с понижением температуры, в запрещенной зоне проявляет себя локальный уровень, энергия связи которого состоит из электростатического и магнитного вклада. Наличие локального магнитного уровня в запрещенной зоне является результатом перестройки электронного строения в области расположения примеси марганца и приводит к разупорядочению кристаллической решетки, величина которого меняется при наложении магнитного поля.

Создание полупроводниковых материалов, в которых реализуются магнитоупорядоченные состояния, открывает возможности изготовления на их основе оптоэлектронных устройств, управляемых магнитным полем [1]. Изучение поведения примеси марганца в полупроводниках показало, что при температурах ниже 30 К образуются связанные магнитные поляроны [2, 3] на донорах или акцепторах. Энергия связи скоррелированных по спину состояний состоит из электростатического и обменного вкладов и меняется при наложении магнитного поля. Особенности поведения примеси марганца обнаружены в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xSe$ [4-6]. Установлено, что в зависимости от условий легирования марганец существенным образом влияет на зонный спектр твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, широко применяемых в ИК технике. Представляло интерес исследовать основные динамические характеристики кристаллической решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, легированных марганцем.

Монокристаллы $Pb_{1-x}Sn_xSe\langle Mn \rangle$ выращивались из стехиометрических расплавов методом направленной кристаллизации. Количество легирующей примеси в расплаве $10^{18}-10^{19}$ см⁻³. Толщина пластин, вырезанных из слитков в направлении [100], ~200 мкм. Измерения относительных интегральных интенсивностей $\ln(J_T/J_0)$ и смещения дифракционного максимума 600 проводились на установке ДРОН-2.0 с использованием специально сконструированной низкотемпературной гониометрической приставки в интервале температур 80-300 К. Точность измерений интенсивности ± 3.5 %. Температурные зависимости (см. рисунок, а) рентгеновской характеристической температуры $\Theta_p(T)$ и среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов (см. рисунок, б) $\langle u^2(T) \rangle$ рассчитывались по методике [7, 8].

Линейный характер изменения периодов решетки (см. рисунок, в) говорит о том, что тепловое расширение обусловлено ангармонизмом третьего порядка в разложении потенциальной энергии атомов решетки по степеням смещения. Уменьшение коэффициентов теплового расширения $\alpha(T)$ в исследуемых образцах с понижением температуры в результате фазового перехода первого рода (при $T_p \geq 250$ К и $T_n \approx 200$ К происходит скачкообразное уменьшение объема без изменения кубической симметрии решетки; см. рисунок, в) свидетельствует об увеличении межатомного взаимодействия. Значение температуры T_n является характерной для всех образцов, за исключением образца 2. Образцы 1, 2



Температурные зависимости рентгеновской характеристической температуры $\Theta_p(T)$ (а), среднеквадратичных амплитуд тепловых колебаний $\langle u^2(T) \rangle$ (б) и периода решетки $a(T)$ (в). 1 — $x=0.22$, $P=2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$; 2, 2' — 0.22, $2.4 \cdot 10^{17}$ (2' — образец в магнитном поле); 3 — 0.18, 10^{16} .

вырезались из одной пластины, их отличие в том, что последний отжигался в парах с избытком Pb и Sn. После отжига температура фазового превращения $T_{\text{п}}$ для образца 2 понижается до 140 К, что, по-видимому, связано с изменением состояния собственных дефектов. При рентгенографическом исследовании образца 2 в магнитном поле $H=2000$ Э обнаружено смещение $T_{\text{п}}$ в сторону высоких температур. Так как периоды решетки $a(T)$ для образца в магнитном поле 2 и без магнитного поля 2' практически совпадают, величина $a(T)$ для образца 2' произвольно смещена. Аналогичное поведение периода решетки $a(T)$ обнаружено в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ состава $x=0.41$ при $T_{\text{п}} \approx 210$ К и $T_{\text{в}} \approx 300$ К [9]. Низкотемпературные особенности зависимостей $a(T)$ и $\Theta_p(T)$ при 200 К наблюдаются также в легированном марганцем селениде свинца.

Есть основания считать, что низкотемпературная неустойчивость заложена в кристаллической структуре этих материалов и проявляется в области структурного фазового перехода ФП [9]. Легирование марганцем влияет на неустойчивость твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ при $T_{\text{п}} \approx 200$ К и дестабилизирует фоновый и электронный спектры даже селенида свинца [4].

Вышеуказанные аномалии динамических характеристик легированных монокристаллов наблюдаются, если в спектре ЭПР в окрестности $T_{\text{кр}} \approx 130$ К с понижением температуры проявляет себя уширенный дополнительный спектр одиночного марганца, g -фактор которого равен двум [5]. Различные полуширины спектров дают основания предположить, что марганец в зависимости от условий выращивания легированных монокристаллов может иметь различное окружение в решетке, влияние которого проявляется в спектре ЭПР ниже $T_{\text{кр}}$. Присутствие «аномального» марганца в решетке, ответственного за дополнительный спектр ЭПР, проявляется еще в том, что ниже $T_{\text{п}} \approx 200$ К в запрещенной зоне наблюдается локальный уровень [4]. Энергия связи уровня меняется при наложении слабого магнитного поля [6], т. е. состоит из электростатического и магнитного вкладов [10, 11]. Поэтому глубокий минимум на зависимостях $\Theta_p(T)$ и чувствительность $\Theta_p(T)$ к магнитному полю можно связать с особенностями легирующего действия «аномального» марганца в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ и требует отдельного обсуждения.

Принимая во внимание, что

$$\frac{d \ln \Theta_p}{dT} = 2\gamma\beta,$$

где γ — модифицированный параметр Грюнайзена, β — коэффициент объемного расширения, температурную зависимость $\Theta_p(T)$, согласно [8], представим в виде

$$\Theta_p(T) = \Theta_p(T_0)[1 - 2\gamma\beta \cdot 10^{-3}(T - T_0)], \quad (1)$$

откуда можно определить модифицированный параметр Грюнайзена. Коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ связан с макроскопическим параметром Грюнайзена $\tilde{\gamma}(T)$ ($\tilde{\gamma}(T)$ — усредненная мера ангармонизма решетки), определяющим знак $\alpha(T)$ известным соотношением

$$\alpha = \tilde{\gamma} \frac{C}{v} \chi, \quad (2)$$

где χ — адиабатическая сжимаемость, C — удельная теплоемкость. Поскольку во всем интервале температур $\tilde{\gamma}(T)$ и $\alpha(T)$ отрицательны, изменение знака при $T_{\text{п}} \approx 200$ К не следует связывать с теми частотами фононного спектра, которые определяют тепловое расширение решетки. Следовательно, в нашем случае существует принципиальное различие между параметрами $\gamma(T)$ и $\tilde{\gamma}(T)$, которые можно определить из выражений (1) и (2).

Мы предполагаем, что ответственным за уменьшение объема при $T_{\text{п}} \approx 200$ К и, как следствие, образование локальных магнитных уровней в запрещенной зоне [6] может быть электрон-фононное взаимодействие, основной вклад в которое вносит взаимодействие резонансных состояний с низкоэнергетическими фононами, определяющими квазиупругие силы кристаллической решетки. Изменение характера и величины электрон-фононного взаимодействия с пони-

жением температуры в результате легирующего действия марганца, по-видимому, сопровождается изменением вида функции спектрального распределения $g(\omega)$ в интервале частот, дающих основной вклад в M -фактор, и определяет величину $\Theta_p(T)$. В кубических кристаллах при $T \geq \Theta_p$ основной вклад в Θ_p вносят главным образом низкоэнергетические фононы, а величину Θ_p можно рассматривать как меру жесткости связи в колеблющейся решетке [8]. Так как $\Theta_p(T)$ зависит от объема не только вследствие термического расширения, но и за счет электрон-фононного взаимодействия, поведение Θ_p и γ должно отражать влияние легирования на квазиупругие силы кристаллической решетки. Действительно, Θ_p пропорционально величине квазиупругих сил, но выше T_n коэффициент α уменьшается. Поэтому увеличение $\Theta_p(T)$ выше T_n можно связать с сильным разупорядочением решетки из-за асимметричного искажения или размывания электронной плотности в области расположения «аномального» марганца. Поэтому при анализе фактора Дебая—Валлера необходимо учитывать разупорядочение решетки и статические искажения, возникающие при легировании марганцем $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в силу особенностей его расположения в решетке.

Наличие локального магнитного уровня в запрещенной зоне сопровождается увеличением упругих свойств решетки, ибо ниже T_n коэффициент $\alpha(T)$ уменьшается. В окрестности примесного центра, кроме того, должно происходить изменение локальных силовых постоянных, так как при $T_{кр}$ локализация электрона на примесном центре приводит к деформациям обменного происхождения в результате образования связанного сильно скоррелированного по спину состояния между отдельным атомом марганца и свободным носителем заряда на локальном уровне в запрещенной зоне. При наложении магнитного поля наведенная намагниченность создает различные по абсолютной величине локальные поля на примесных центрах. Поэтому ниже $T_{кр}$ наблюдается уширенный дополнительный спектр ЭПР аномального марганца [12]. Наличие областей локальных намагниченностей особенно проявляет себя на температурных зависимостях $\Theta_p(T, H)$ для образца 2 (см. рисунок, а), поскольку для него $T_{кр}$ совпадает с температурой фазового превращения T_n , которую можно рассматривать как температуру минимальной динамической неустойчивости решетки. Наложение магнитного поля не меняет величины объема и коэффициента теплового расширения решетки, что дает возможность выделить обменный вклад в параметр Грюнайзена $\gamma(T)$. В то же время чувствительность величины Θ_p к магнитному полю, по-видимому, свидетельствует о том, что магнитное поле меняет величину квазиупругих сил в окрестности примесного центра. Действительно, следуя [6], локальный уровень в запрещенной зоне смещается при наложении слабого магнитного поля. Есть основания полагать, что при особых условиях легирования кристаллы $Pb_{1-x}Sn_xSe\langle Mn \rangle$ обладают большой сжимаемостью, а параметры зонного спектра сильно зависят от давления, которое меняется при образовании локального уровня в запрещенной зоне [13]. Высокотемпературные превращения в $Pb_{1-x}Sn_xSe\langle Mn \rangle$ проходят без изменения симметрии решетки, а температура T_n не зависит от магнитного поля. Их природа требует дополнительных исследований.

Таким образом, легирование марганцем твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ может приводить к неустойчивости электронного и фононного спектров. Уменьшение объема при T_n можно рассматривать как следствие изменения характера химической связи в области расположения примеси марганца. По всей видимости, изменение электронного спектра в результате фазового перехода сопровождается появлением дополнительных дальнедействующих сил электронной природы, которые приводят к увеличению упругости решетки по отношению к однородным деформациям. Увеличение квазиупругих сил ниже T_n не сопровождается изменением характера ангармоничности колебаний атомов, а различие между $\gamma(T)$ и $\bar{\gamma}(T)$ отражает разупорядочение решетки.

Из-за большого расстояния между магнитными ионами деформации, обусловленные короткодействующей частью электрон-фононного взаимодействия, и деформации обменного происхождения вследствие образования областей ло-

кальных намагниченностей при $T_{кр}$ [10, 11] можно считать локальными. В решетке создаются области повышенной упругости, величиной которых можно управлять при помощи слабого магнитного поля и тем самым влиять на основные параметры зонного спектра, что открывает новые возможности использования этих материалов в технике [14].

Литература

- [1] *Brandt N. B., Moshachalkow V. V.* Advances Physics, 1984, v. 33, N 3, p. 193—256.
- [2] *Dietl Tomasz.* Physica, 1983, BC., p. 117—118, Pt. 1: Proc. 16, Int. Conf. Phys. Semiconductor, Montpellier, 6—10 Sept., 1982, Pt. 1, p. 491—493.
- [3] *Гельмонт Б. Л., Голонска Р. Р., Вахабова Э. М.* и др. ФТП, 1986, т. 20, № 1, с. 73—79.
- [4] *Мисюра И. В.* В кн.: Совещание по физике узкозонных полупроводников. М., 1985, с. 52.
- [5] *Громовай Ю. С., Мисюра И. В.* Там же, с. 51.
- [6] *Базминов А. П., Мисюра И. В.* Тез. докл. II Всес. научно-техн. конф. «Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников». Черновцы, 1986, т. 1, с. 101.
- [7] *Михайлюк И. П., Михальченко В. П., Кушта Г. П.* УФЖ, 1962, т. 7, № 11, с. 1246—1251.
- [8] *Михальченко В. П., Кушта Г. П.* УФЖ, 1963, т. 8, № 7, с. 778—784.
- [9] *Мисюра И. В.* Тез. докл. XVII Всес. конф. по физике магнитных явлений. Донецк, 1985, с. 123—124.
- [10] *Mauger A.* Phys. Rev. B: Condense Matter, 1983, v. 27, N 4, p. 2308—2324.
- [11] *Jaroszynski Jan.* Physica, 1983, BC. p. 117—118, Pt. 1: Proc. 16, Int. Conf. Phys. Semiconductor, Montpellier, 6—10, Sept., 1982, Pt. 1, p. 473—475.
- [12] *Рябченко С. М., Семенов Ю. Г.* ЖЭТФ, 1983, т. 84, № 4, с. 1419—1430.
- [13] *Хомский Д. И.* УФН, 1979, т. 129, № 3, с. 443—485.
- [14] *Preier H.* Applied Physics, 1979, v. 20, N 3, p. 189—206.

Институт проблем материаловедения
Черновицкое отделение АН СССР
Черновцы

Поступило в Редакцию
14 января 1987 г.
В окончательной редакции
29 октября 1987 г.