

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$

Х.А.Абдуллин, А.И.Лебедев, А.М.Гаськов, В.Н.Демин, В.П.Зломанов

Электрические и фотоэлектрические свойства свидетельствуют о существовании фазового перехода второго рода в $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$. Изменение поведения кривых $\rho(T)$ вблизи T_c при $x \geq 0,2$ связывается с появлением области критического рассеяния.

Структурные фазовые переходы (ФП) в полупроводниках A^4B^6 в настоящее время интенсивно изучаются. Исследуются главным образом твердые растворы с катионным замещением, один или оба компонента в которых являются сегнетоэлектриками^{1,2}. В настоящей работе обнаружен ФП при анионном замещении в твердом растворе $\text{PbTe} - \text{PbS}$, оба компонента которого изоструктурны и неполярны.

Монокристаллы $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0,02 - 0,35$) n -типа проводимости ($n = (1,6 - 7) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) выращивались методом сублимации. По окончании роста кристаллы закалывались, чтобы избежать распада в твердой фазе³. При $T = 300 \text{ K}$ структура кристаллов – типа NaCl .

Электрические свойства образцов изучались по методике⁴. Для всех образцов с $x \geq 0,02$ на температурной зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ обнаруживается резкий пик (рис. 1, а), отсутствующий как в PbTe , так и в PbS . Положение пика (T_c) закономерно изменяется с x (рис. 2) и не зависит от того, при нагревании или охлаждении записаны кривые $\rho(T)$. Поскольку концентрация носителей в кристаллах не меняется с температурой, появление пика связано с аномальным уменьшением подвижности. Это аномальное рассеяние, по-видимому, вызвано происходящим в кристаллах ФП.

Существование ФП в $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ подтверждается и другими измерениями. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны определялась из спектров фотоэдс p - n -переходов, созданных путем диффузии халькогена в выращенные кристаллы. При $T = T_c$ на зависимости $E_g(T)$ (рис. 3, а) наблюдается резкий излом, который характерен для ФП второго рода. На этих же p - n -переходах были проведены измерения температурной зависимости их емкости, квадрат которой (для резких p - n -переходов) пропорционален диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$. В отличие от других соединений A^4B^6 , в которых происходит ФП (например, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$), не было обнаружено характерной для сегнетоэлектрических ФП ($q = 0$) расходимости $\epsilon(T)$ при T_c (рис. 3, б): максимум $\epsilon(T)$ в образцах с $x = 0,04 - 0,1$ лежал в узком интервале $60 - 80 \text{ K}$ и не совпадал с T_c .

Факт появления ФП в $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ нетривиален. Действительно, оба бинарных соединения – PbTe и PbS – неполярны и имеют кристаллическую решетку одного типа, так что, казалось бы, нет никаких оснований для появления ФП. Однако заметное различие ионных радиусов Te и S может привести к тому, что симметричное положение атома S в узле окажется неустойчивым (аналогично примеси Ge в PbTe ²) и при низкой температуре возникнет упорядочение диполей – случайно расположенных нецентральных атомов серы.

Поведение такой системы можно качественно описать в рамках модели Изинга с туннелированием в приближении случайного молекулярного поля⁵, в которой зависимость T_c от параметров эффективного взаимодействия J и туннелирования Δ имеет вид $\text{th}(\Delta / 2k_B T_c) = 2\Delta / J$. Предполагая, что величина дипольного момента p пропорциональна разности ионного радиуса атома S и размера полости, в которую он попадает ($p = p_0(1 - x)$), $J \approx A\sqrt{x} \cdot p^2$, а Δ слабо изменяется с x по закону $\Delta = \Delta_0 \exp(cx)$, то подбирая константы c и A , можно достигнуть хорошего согласия расчета с опытом (рис. 2). Значение $c > 0$ означает, что с ростом x из-за сближения минимумов двухъямного потенциала вероятность туннелирования атома серы возрастает.

Из кривых $\rho(T)$ была выделена аномальная часть рассеяния, связанная с появлением ФП. Амплитуда аномального рассеяния практически линейно зависит от концентрации S.

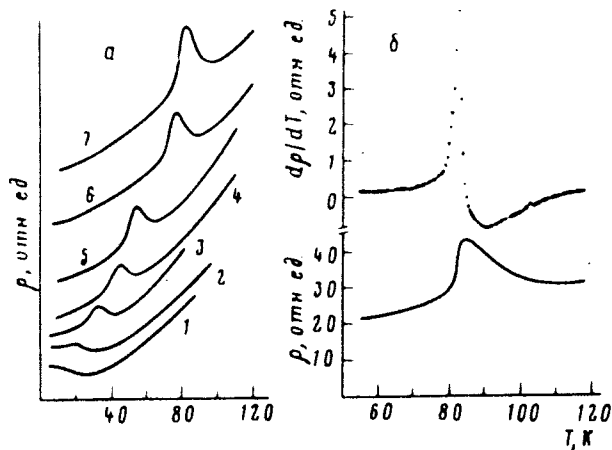


Рис. 1

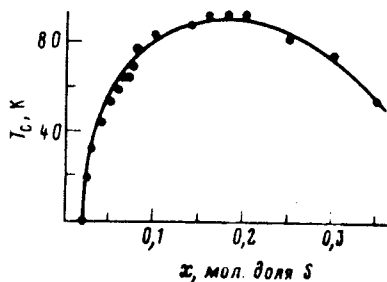


Рис. 2

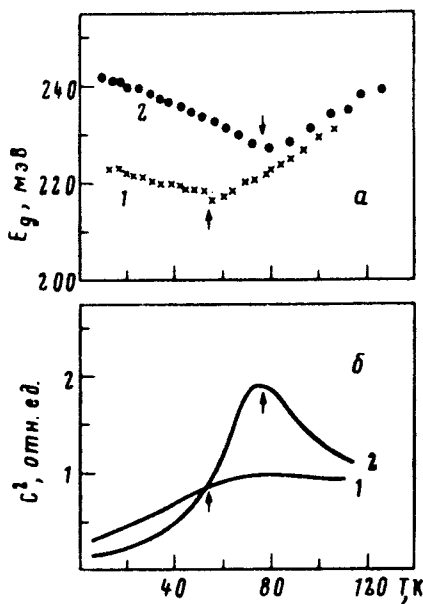


Рис. 3

Рис. 1. *a* – Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $PbTe_{1-x}S_x$. x : 1 – 0,02; 2 – 0,025; 3 – 0,03; 4 – 0,04; 5 – 0,05; 6 – 0,08; 7 – 0,10. Кривые произвольно сдвинуты по вертикали. *б* – Температурные зависимости удельного сопротивления и его производной по температуре для образца $PbTe_{0,75}S_{0,25}$

Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода от состава твердого раствора $PbTe_{1-x}S_x$. Сплошная линия – расчет по модели Изинга (см. текст) при значениях параметров $\Delta_0 = 109$ К, $A = 1506$ К, $c = 1,3$

Рис. 3. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны (*a*) и квадрата емкости (*б*) в *p*-*n*-переходах из $PbTe_{1-x}S_x$ с $x = 0,05$ (1) и 0,08 (2). Стрелками указана температура ФП

Температурная зависимость аномальной части изменялась по закону $\Delta\rho \sim (|T - T_c|^{2\gamma} + B)^{-1/2}$, где величина γ лежала в пределах 1,07 – 1,27 и превышала предсказываемое теорией Ландау значение $\gamma = 1$. В образцах с $x \geq 0,1$ отношение скоростей спада кривых $\Delta\rho(T)$ выше и ниже T_c также превышало классическое значение $C_+ / C_- = 2$. При $x \approx 0,25$ величина $C_+ / C_- \approx 5$ соответствует трехмерной модели Изинга, а кривые $\rho(T)$ и $d\rho/dT$ (рис. 1, б) напоминают аналогичные зависимости для критического рассеяния в магнитных материалах⁶. Приведенные данные по-видимому свидетельствуют о появлении в $PbTe_{1-x}S_x$ достаточно широкой критической области, которую можно ожидать в системах, где отсутствуют дальнедействующие силы. Этот результат, а также нарушение пропорциональности $\Delta\rho(T) \sim \epsilon(T, q \approx k_F)$, равно как и отсутствие резкой аномалии в $\epsilon(T)$ вблизи T_c , указывает на то, что в $PbTe_{1-x}S_x$ ниже T_c даже при больших x , когда выполняется условие $N_f r_c^3 > 1$ (r_c – радиус корреляции), не появляется макроскопической поляризации ($q = 0$). Возможно, что характер взаимодействия диполей более благоприятствует их антипараллельной ориентации ($J < 0$), а в системе случайно расположенных атомов S возникает фаза дипольного стекла.

Литература

1. *Kawamura H.* In: Proc. 3 Int. Conf. Phys. of Narrow-Gap Semicond., Warszawa, 1977, 7.
2. *Murase K.* J. Phys. Soc. Jap., 1980, 49 (Suppl. A), 725.
3. *Darrow M., White W., Roy R.* Trans. AIME, 1966, 236, 654.
4. *Абдуллин Х.А., Лебедев А.И.* ФТТ, 1983, 25, 3571.
5. *Fischer B., Klein M.W.* Phys. Rev. Lett., 1976, 37, 756.
6. *Fisher M.E., Langer J.S.* Phys. Rev. Lett., 1968, 20, 665.

Московский

государственный университет

им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию

18 июля 1984 г.
