

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 PbTe-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 закаливались, чтобы избежать распада в твердой фазе [3]. При $T = 300 \text{ К}$ структура кристаллов — типа NaCl .

Электрические свойства образцов изучались по методике [4]. 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 $60-80 \text{ К}$ 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 поля [5], в которой зависимость T_c от параметров эффективного взаимодействия J и туннелирования Δ имеет вид $\text{th}(\Delta/2kT_c) = 2\Delta/J$. Предполагая, что величина дипольного момента \boldsymbol{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 anomальная часть рассеяния, связанная с появлением ФП. Амплитуда anomального рассеяния практически линейно зависит от концентрации S.

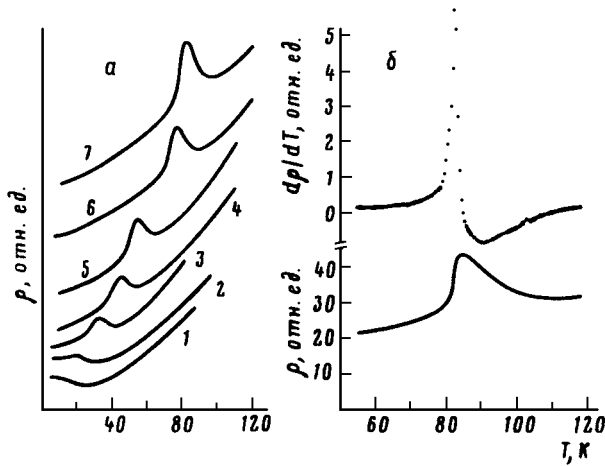


Рис. 1

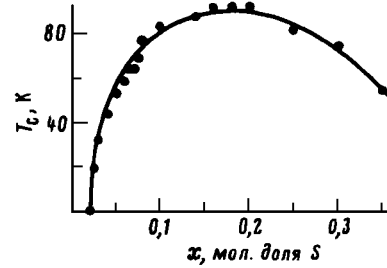


Рис. 2

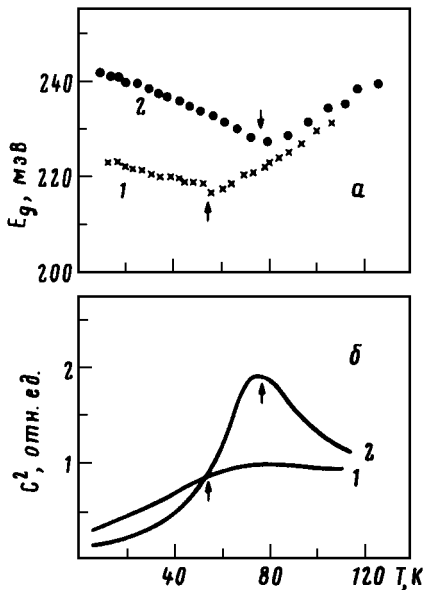


Рис. 3

Рис. 1. *a* — Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$. 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 $\text{PbTe}_{0.75}\text{S}_{0.25}$.

Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода от состава твердого раствора $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$. Сплошная линия — расчет по модели Изинга (см. текст) при значениях параметров $\Delta = 109$ К, $A = 1506$ К, $c = 1.3$.

Рис. 3. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны (*a*) и квадрата емкости (*б*) в p - n -переходах из $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ с $x = 0.05$ (1) и 0.08 (2). Стрелками указана температура ФП.

Температурная зависимость anomальной 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 превышало предсказываемое теорией Ландау значение $\gamma = 1$. В образцах с $x > 0.1$ 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 материалах [6]. Приведенные данные по-видимому свидетельствуют о появлении в $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ 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 anomалии в $\epsilon(T)$ вблизи T_c , указывает на то, что в $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ ниже T_c даже при больших x , когда выполняется условие

$N_S r_c^3 > 1$ (r_c — радиус корреляции), не появляется макроскопической поляризации ($\mathbf{q} = 0$). Возможно, что характер взаимодействия диполей более благоприятствует их антисегнето-электрической 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.