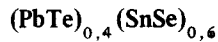


ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ КРИСТАЛЛАХ



Д.М. Заячук, В.И. Микитюк

Обнаружен фазовый переход в кристаллах $(\text{PbTe})_{0,4}(\text{SnSe})_{0,6}$, возникающий в последних после их высокотемпературной термической обработки. Переход носит размытый характер и сопровождается ярко выраженным температурным гистерезисом удельной электропроводности и термоэдс.

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных фазовым переходам в системах A^4B^6 . Установлено, что характер и температура таких переходов зависят от состава и концентрации носителей заряда в кристаллах. В данной работе впервые, насколько нам известно, обнаружена зависимость характера фазовых превращений в кристаллах типа A^4B^6 от предистории их получения. Такую зависимость мы наблюдали при исследовании температурных изменений коэффициентов удельной электропроводности σ и термоэдс α кристаллов $(\text{PbTe})_{0,4}(\text{SnSe})_{0,6}$. Кристаллы выращивали методом Бриджмена. Исследовались две серии образцов – "сырые", изготовленные непосредственно из выращенных слитков, и отожженные при температуре 903 К на протяжении 10 – 12 суток. Во избежание ошибок, связанных с возможным изменением содержания компонентов по длине слитков, сопоставление результатов для сырых и отожженных кристаллов проводилось на образцах, полученных из одного и того же диска, вырезаемого из слитка перпендикулярно направлению его роста. Отжиг проводили с целью снятия механических напряжений, возникающих в кристаллах в процессе роста вследствие воздействия на них ростовых контейнеров и градиентов температуры. Условия отжига подбирали такими, чтобы концентрация дырок в образцах, находившаяся на уровне $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, не изменялась. Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рисунков, температурные зависимости σ и α для сырых образцов имеют обычный для кристаллов группы A^4B^6 характер и полную воспроизводимость при многократном термоциклировании. Аналогичные же зависимости для отожженных образцов принципиально иные – на них наблюдаются размытые в некотором температурном интервале резкие изменения и температурный гистерезис. При этом:

- 1) температура T_0 , при которой в процессе охлаждения σ начинает убывать (α расти) с каждым последующим термоциклом понижается (для приведенного на рис. 1 образца от первого до третьего циклов охлаждения T_0 понизилось от 240 до 200 К);
- 2) температура T_H , при которой в процессе нагрева σ начинает резко возрастать (α уменьшаться), практически одна и та же для всех термоциклов и обоих коэффициентов и примерно равна 230 К;
- 3) при охлаждении и отогреве образца с каждым последующим термоциклом его удельная электропроводность уменьшается, равно как уменьшается перепад ее значений в пределах цикла "охлаждение-нагрев". Уменьшается с каждым циклом также и соответствующий перепад в значениях α .

Скачкообразные изменения α , сходные с обнаруженными нами в системе SnSe–PbTe, наблюдались при исследовании системы SnSe–PbTe¹, однако обнаруженные нами переходы не сопровождаются соответствующими изменениями концентрации носителей заряда. В исследованных нами кристаллах коэффициент Холла во всем интервале температур не обнаруживает никаких особенностей и от T зависит незначительно. В системе SnSe–PbSe

наблюдались также гистерезисные явления в температурном поведении σ , однако в этих материалах они не сопровождались никакими особенностями в температурном поведении термоэдс. Таким образом можно заключить, что в данной работе обнаружен новый комплекс

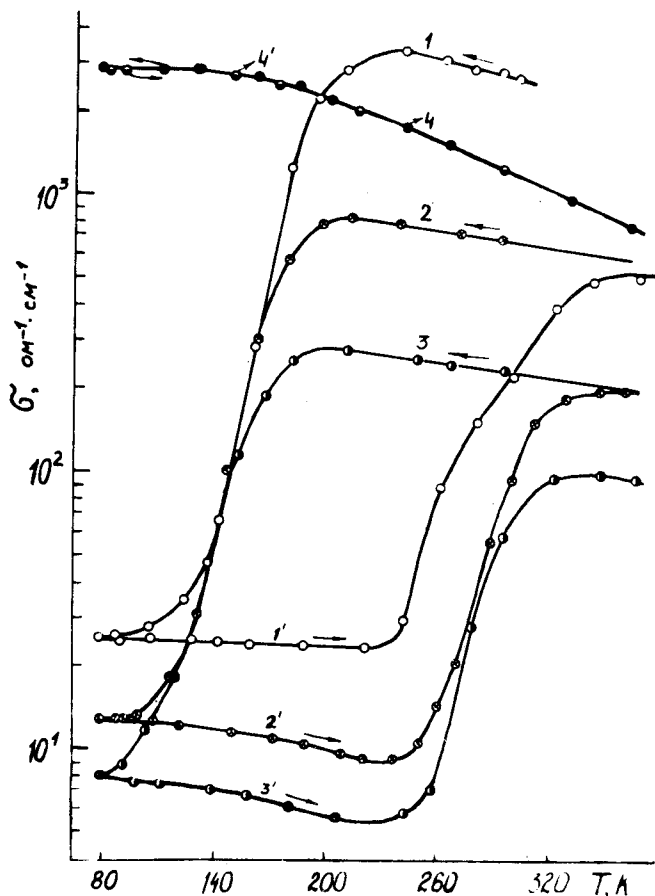


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности отожженного ($1 - 3, 1' - 3'$) и неотожженного ($4, 4'$) образцов. Для отожженного образца цифра у кривой обозначает порядок термоцикла. $1 - 4$ — охлаждение, $1' - 4'$ — нагрев

особенностей в температурном поведении кинетических параметров кристаллов группы A^4B^6 , определяющихся предьсторией получения последних. Наличие этих особенностей свидетельствует о протекании в отожженных кристаллах исследуемой системы фазового перехода, а их размытый температурный характер указывает на сосуществование в некотором температурном интервале фаз, между которыми совершается переход³.

Мы полагаем, что обнаруженный переход является переходом соизмеримая-несоизмеримая фаза, который в системах A^4B^6 может предшествовать переходу кристаллов из кубической в орторомбическую фазу при охлаждении⁴ (как установлено ранее⁵, изучаемый материал при комнатной температуре однофазный и кристаллизуется в кубической решетке типа NaCl). Предположение о несоизмеримой фазе позволяет объяснить направление температурного изменения исследовавшихся характеристик — σ уменьшается из-за дополнительного рассеяния носителей заряда, α изменяется из-за изменения энергетической зависимости вероятности из рассеяния. Гистерезис σ и α , по-видимому, можно связать с соответствующим

шим гистерезисом функции включения, определяющей характер перехода³. Его существование, а также постоянство T_H при термоциклировании указывают на то, что обратный переход от структуры с несоизмеримыми фазами к кубической структуре требует определенной энергии, которая и определяется величиной T_H .

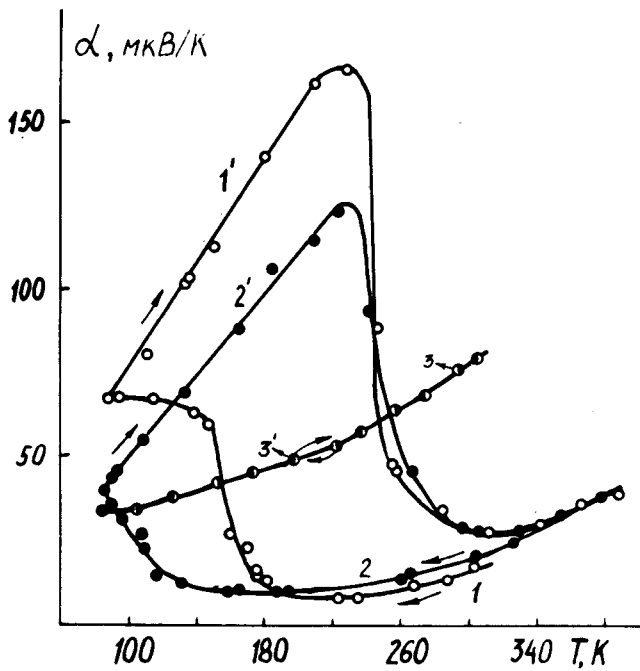


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс отожженного (1 - 2, 1' - 2') и неотожженного (3, 3') образцов. Смысл обозначений тот же, что на рис. 1

Отсутствие аномалий в поведении σ и α неотожженных образцов может говорить о том, что вероятность возникновения несоизмеримой фазы сильно зависит от степени механической напряженности кристалла и при определенной величине последней может быть равна нулю. В пользу такого предположения, по нашему мнению, говорит и понижение температуры T_0 при термоциклировании, т. к. в процессе каждого термоцикла ввиду происходящих в кристалле изменений степень его механической напряженности должна, естественно, возрастать.

Литература

1. Волков Б.А., Кучеренко И.В., Моисеенко В.Н., Шотов А. П. Письма в ЖЭТФ, 1978, 27, 396.
2. Никулин Ю.А., Прокофьева Л.В. ФТТ. 1982, 24, 952.
3. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы, Рига: Зинатне, 1972.
4. Волков Б.А., Панкратов О.А. ЖЭТФ, 1978, 75, 1362.
5. Балтрунас Д.И., Мотеюнас С.В., Старик П.М., Микитюк В.И. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1984, 20, 1312.

Поступила в редакцию
23 сентября 1988 г.

Черновицкий государственный университет