

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМЕ $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ И ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Б.А.Волков, И.В.Кучеренко, В.Н.Моисеевко,

А.П.Шотов

Впервые обнаружен структурный фазовый переход в кристаллах системы $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0,41$). При измерении удельного сопротивления и постоянной Холла в зависимости от температуры и давления установлено, что в области фазового перехода наблюдается резкое изменение проводимости (на четыре – пять порядков). Температура фазового перехода зависит от концентрации свободных носителей и находится в интервале (0 – 250 К) при изменении концентрации носителей от 10^{19} до $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Полупроводники типа $A^{IV}B^{VI}$ системы $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в отличие от $Pb_{1-x}Sn_xTe$ не образуют непрерывного ряда твердых растворов. Кристаллы с содержанием олова $x < 0,43$ кристаллизуются в кубической решетке типа NaCl, а с $x > 0,80$ образуют фазу с более низкой симметрией – орторомбическую решетку типа B29 [1, 2]. Изучение фононных спектров кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в кубической фазе ($x = 0,07$ и $x = 0,20$), выполненное методом рассеяния медленных нейтронов показало заметное "размягчение" поперечной оптической моды в области малых значений волновых векторов. Однако, температурная зависимость этой мягкой моды указывает на отсутствие фазового перехода во всей области положительных температур ($> 0\text{K}$) [3].

Об отсутствии фазовых переходов в кристаллах с $0 < x < 0,30$ и концентрацией носителей $n, p > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ свидетельствуют и многократные исследования гальваномангнитных коэффициентов. Концентрация носителей оказывается неизменной во всем интервале температур от 300 до 2К, а сопротивление заметно уменьшается только вследствие изменения рассеяния носителей [4].

В настоящей работе исследовалась постоянная Холла и удельное сопротивление в зависимости от температуры и гидростатического давления кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с содержанием олова $x = 0,41$. Как было

установлено по данным рентгеноструктурного анализа исследуемые кристаллы в нормальных условиях ($T = 300$ К, $P = 760$ мм рт. ст.) обладают кубической симметрией. Ширина запрещенной зоны равна $E_g \approx 0,1$ эв и определяется энергетическим расстоянием между зонами $E_{L_1}^g - E_{L_6}^{2'}$ в L точке зоны Бриллюэна.

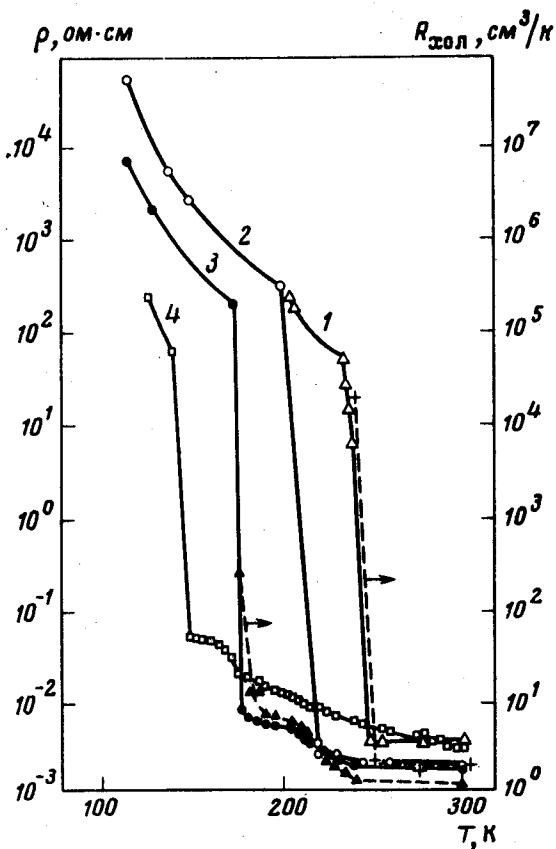


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления (сплошные кривые) и постоянной Холла (пунктирные кривые) от температуры в образцах: 1 - $p = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 2 - $p = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 3 - $p = 5,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 4 - $p = 7,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

Из рис. 1 видно, что температурные зависимости сопротивления и постоянной Холла имеют аномальный характер. При достижении некоторой критической температуры обе величины резко возрастают, причем температура скачка ρ и $R_{\text{Холл}}$ зависит от концентрации носителей, уменьшаясь с ростом концентрации. При $p > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ зависимости $\rho = f(T)$ и $R_{\text{Холл}} = f(T)$ не имели особенностей и обнаруживали обычное поведение, наблюдавшееся ранее [4].

Мы объясняем наблюдаемые аномалии ρ и $R_{\text{Холл}}$ возникновением структурного фазового перехода, который индуцируется электрон-фононным взаимодействием. Межзонное электрон-фононное взаимодействие оказывает влияние на электронный спектр кристалла и приводит к резкому увеличению ширины запрещенной зоны при достижении в кристалле критической температуры [5]. Вследствие этого скачком уменьшается концентрация носителей, как видно из измерений эффекта Холла и удельного сопротивления (рис. 1).

Следует отметить, что фазовый переход происходит как в образцах p - (рис. 1, кривые 1,3,4), так и n -типа (рис.1, кривая 2). Электронный тип проводимости обуславливается вакансиями Se, а дырочный — вакансиями металла (Pb и Sn). Нужно учитывать также собственную концентрацию носителей, которая при $T = 300$ К, $E_g = 0,1$ эв и $m_d^* = 0,5 m_0$ может быть оценена порядка 10^{18} см $^{-3}$. Увеличение концентрации носителей или энергии Ферми оказывает влияние на частоту мягкой моды [6, 7], что приводит к эффективному ослаблению электрон-фононного взаимодействия и понижению критической температуры T_c . Зависимость T_c от концентрации носителей (электронов и дырок) представлена на рис.2. Аналогичная зависимость наблюдалась в кристаллах SnTe [6].

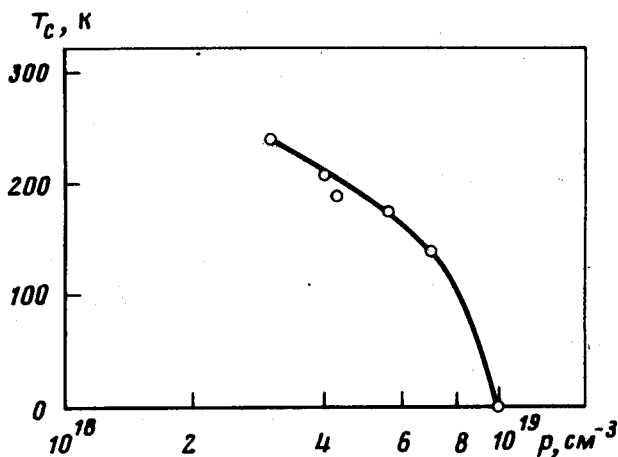


Рис. 2. Зависимость критической температуры от концентрации носителей в образцах $Pb_{0,59}Sn_{0,41}Se$

При измерении сопротивления в условиях гидростатического сжатия при $T = 300$ К обнаружилось, что при некотором давлении сопротивление образца резко возрастает; переходя затем в насыщение. Из рис.3 следует, что в образце с концентрацией дырок $p = 3 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ рост сопротивления начинается при давлении $P = 1$ кбар, а при $P = 7,2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ резкий рост сопротивления начинается при давлении $P = 5$ кбар. Изменение постоянной Холла соответствует изменению сопротивления.

Необходимо отметить, что температурные и барические зависимости сопротивления имели гистерезис, причем величина остаточного сопротивления уменьшалась при увеличении концентрации носителей. Таким образом, в данной работе впервые в системе $Pb_{1-x}Sn_xSe$ наблюдался структурный фазовый переход, который можно отнести к фазовому переходу первого рода ввиду скачкообразного характера поведения гальваномагнитных коэффициентов и гистерезиса при возвратном изменении температуры и давления.

Возникающая в результате фазового перехода структура, по-видимому, является орторомбической (типа SnSe). Эта структура может быть получена из структуры NaCl, если в последней происходит учетверение периода в одном из направлений (100). Неустойчивым при этом оказывается поперечный оптический фонон с волновым вектором, лежащим в направлении оси Δ с координатами $(1/2, 0, 0)$ в зоне Бриллюэна ГЦК

решетки. Так как эта точка на оси Δ не является центральной, то такой фазовый переход идет сначала в несоизмеримую фазу [8], а затем уже скачком в соизмеримую.

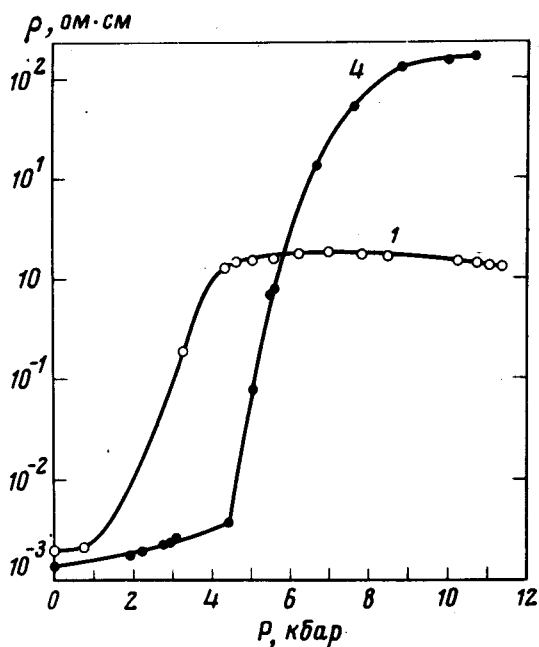


Рис. 8. Зависимость удельного сопротивления от давления при $T = 300\text{K}$ в образцах: 1 — $\rho = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 4 — $\rho = 7,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$

Предполагая именно такую последовательность прохождения фазового перехода, можно понять рост сопротивления, предшествующий скачку.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 января 1978 г.

Литература

- [1] J.C.Woolley, O.Berolo. Mat. Res. Bull., 3, 445, 1968.
- [2] A.Okasaki. J. Phys. Soc. Japan, 13, 1151, 1958.
- [3] Л.К.Водошнянов, И.В.Кучеренко, А.П.Шотов. Письма в ЖЭТФ, 27, 101, 1978.
- [4] А.П.Шотов, И.В.Кучеренко, Ю.Н.Королев, Е.Т.Чижевский. ФТП, 6, 1508, 1972.
- [5] P.Konsin. Phys. Stat. Sol. (b), 76, 487, 1976.
- [6] К.Л.И.Кобаяши, У.Като, У.Катаяма, К.Ф.Коматсубара. Phys. Rev. Lett., 37, 772, 1976.
- [7] Н.Н.Кристофель, П.И.Конане. ФТТ, 13, 3513, 1971.
- [8] Б.А.Волков, О.А.Панкратов. Труды II всесоюзной конференции по фазовым переходам металл — диэлектрик. г. Львов, 1977 г., стр. 215.