

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ И $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$

А. И. Лебедев, И. А. Случинская

Изучено влияние неизоэлектронных примесей Cd, Ga, In, Tl, Sb, Bi и Mn на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП), индуцированного в кристаллах $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ нецентральными примесями (НП) S и Ge. Показано, что подобно влиянию беспорядка замещения введение в образцы неизоэлектронных примесей понижает температуру ФП T_c , причем влияние заряженных примесей оказывается более сильным по сравнению с неэлектроактивными примесями. Понижение T_c объясняется влиянием на упорядочение дипольных моментов НП случайных электрических и деформационных полей, создаваемых неизоэлектронными примесями. Величина конкретного эффекта различна для каждой примеси и определяется ее зарядовым состоянием, геометрическими размерами и положением в решетке. Показано, что изучение влияния отклонения от стехиометрии на T_c в легированных образцах позволяет получить более детальную информацию о микроскопическом состоянии примеси в кристалле.

Одним из современных направлений физики твердого тела является изучение физических явлений в дефектных кристаллах. В этом плане оказываются важными работы, связанные с изучением влияния различных дефектов на протекающие в кристаллах фазовые переходы (ФП).

Проведенные в работах [1–4] исследования влияния изоэлектронного замещения на сегнетоэлектрические ФП, индуцированные в твердых растворах соединений A^4B^6 нецентральными примесями (НП), обнаружили сильное влияние беспорядка замещения на ФП. Так, введение изоэлектронных примесей в кристаллы $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ (НП — S и Ge) приводило к сильному понижению температуры ФП T_c в четверных твердых растворах вплоть до полного подавления ФП [2]. Понижение T_c сопровождалось появлением гистерезисных петель на температурных зависимостях удельного сопротивления $\rho(T)$ в области пика аномального рассеяния (свидетельствующих о сильном затормаживании процессов установления равновесия в дипольной подсистеме), а также заметным возрастанием рассеяния носителей в вырожденных образцах при понижении температуры. Эти явления объяснялись влиянием неупорядоченной структуры твердого раствора на ФП: из-за хаотического расположения атомов замещения вокруг НП эквивалентность различных смещений НП нарушается, причем возникающее при этом возмущение можно описать, вводя в каждый узел, занятый НП, случайное поле, сопряженное параметру порядка.

В рамках этой гипотезы можно было ожидать, что легирующие (неизоэлектронные) примеси также должны оказывать сильное влияние на ФП в кристаллах с НП. С другой стороны, не была исключена возможность того, что некоторые из неизоэлектронных примесей могут оказаться нецентральными.

В настоящей работе систематически исследовалось влияние целого ряда неизоэлектронных примесей на сегнетоэлектрические ФП в $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$.

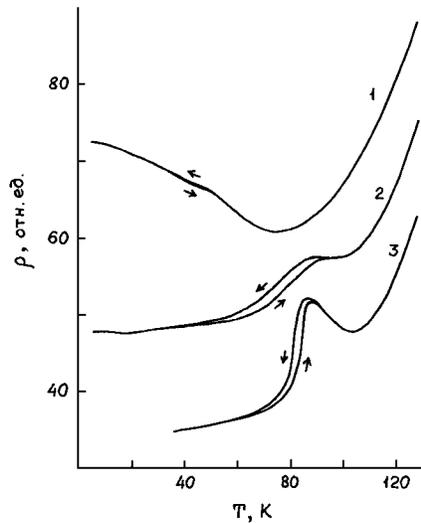


Рис. 1. Температурные зависимости $\rho(T)$ монокристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, легированных 2 ат.% In (в шихте).

x : 1 — 0.033, 2 — 0.05, 3 — 0.06. Все кривые нормированы по величине производной $d\rho/dT$ при 125 К, а кривые 1 и 2 дополнительно сдвинуты вверх соответственно на 35 и 20 делений. Стрелками показано направление изменения температуры при записи кривых.

Были изучены электрические свойства моно- и поликристаллических образцов $\text{PbTe}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ и $\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}$, легированных примесями Cd, Ga, In, Tl, Sb, Bi и Mn. Монокристаллы получались методом сублимации, легирующая примесь вводилась прямо в шихту. Поликристаллические образцы получались сплавлением предварительно синтезированных стехиометрических твердых растворов PbGeTe или PbTeS с теллуридами соответствующих примесей (CdTe , GaTe , InTe , TlTe , Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , MnTe). Однофазность образцов контролировалась рентгеновским методом. Часть исследований была проведена на образцах $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}(\text{In})$ и $\text{PbTe}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}(\text{Bi})$ с отклонением от стехиометрии, отклонение достигалось путем добавления в предварительно синтезированные легированные образцы сверхстехиометрических элементарных Pb или Te.

На рис. 1 показаны температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ трех монокристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ разного состава, легированных 2 ат.% In (в шихте).¹ Для этих образцов характерны все явления, наблюдавшиеся при легировании твердых растворов изоэлектронными примесями: понижение T_c и появление петель гистерезиса вблизи T_c . Хотя в легированных образцах концентрация электронов изменяется с температурой, для образца с $x = 0.033$ это изменение сравнительно невелико [5] и поэтому из поведения кривой $\rho(T)$ при низких температурах можно сделать качественный вывод и о существовании дополнительного низкотемпературного рассеяния.

На рис. 2,а показаны температурные зависимости $\rho(T)$ для серии поликристаллических образцов $\text{PbTe}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ с различной концентрацией легирующей примеси In. Изменения, наблюдаемые в образцах с ростом концентрации примеси: понижение T_c , появление сильных гистерезисных явлений и низкотемпературного рассеяния, были совершенно аналогичны явлениям, наблюдаемым при увеличении амплитуды случайных полей в кристаллах с изоэлектронным замещением (рис. 2,б; см. также [1,2]). Как и в случае кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{In})$, концентрация электронов в этих образцах изменяется с температурой, однако из-за высокого положения уровня ста-

¹Сравнение значений T_c в этих кристаллах и поликристаллах $\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}$ с известным содержанием In (рис. 3) указывает на близость концентраций In в шихте и выращенных из нее кристаллах.

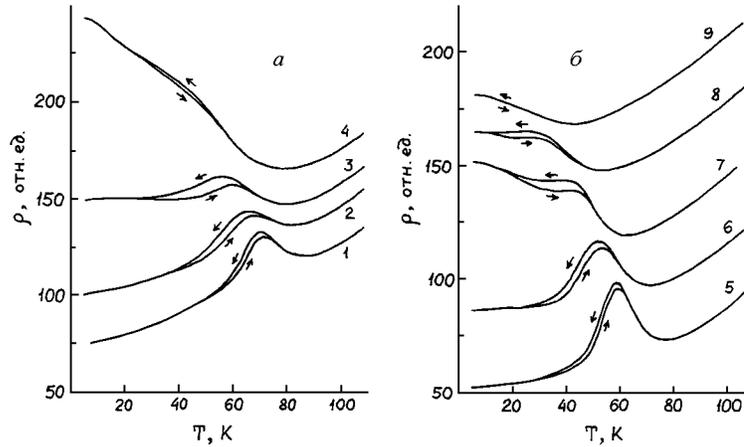


Рис. 2. Температурные зависимости $\rho(T)$.
a — для образцов $\text{PbTe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$, легированных индием. N_{In} (ат.%): 1 — 0.147, 2 — 0.307, 3 — 0.487, 4 — 0.713; *б* — для образцов $\text{Pb}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{0.92}\text{S}_{0.08}$. x (мол.%): 5 — 21, 6 — 27, 7 — 34, 8 — 40, 9 — 46. Все кривые нормированы по величине производной $d\rho/dT$ при 105 К, а кривые 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 дополнительно сдвинуты вверх соответственно на 25, 45, 50, 40, 60, 100 и 120 делений.

близости в образцах ($n_{77} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$) относительное изменение концентрации с температурой невелико и не может повлиять на вывод о появлении дополнительного низкотемпературного рассеяния. Количественное сравнение влияния примеси In и изоэлектронной примеси Se на T_c в $\text{PbTe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ (рис. 2) показывает, что влияние примеси индия оказывается в 60 раз более сильным по сравнению с влиянием Se.

Зависимость T_c от концентрации различных легирующих примесей N_i в поликристаллах $\text{PbTe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ и $\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}$ показана на рис. 3. Видно, что введение легирующих примесей в оба твердых раствора понижает температуру ФП, причем зависимости $T_c(N_i)$ оказываются нелинейными (что не очень типично для сегнетоэлектриков) и разными для разных примесей.

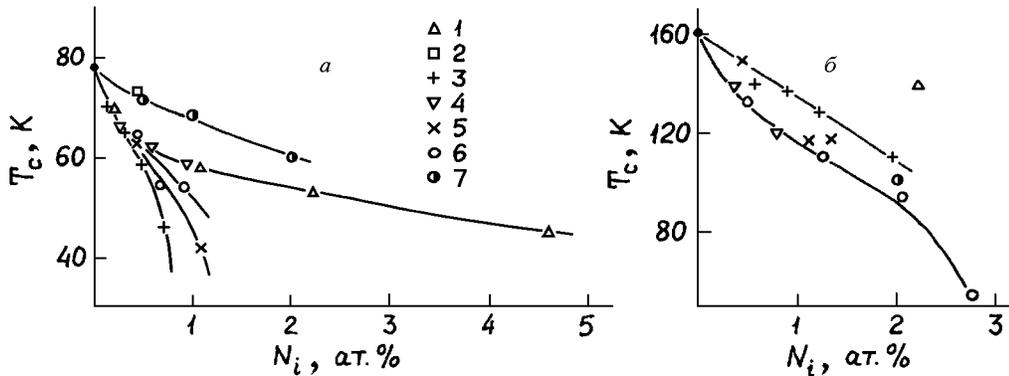


Рис. 3. Зависимость температуры ФП от концентрации различных неизоэлектронных примесей в кристаллах $\text{PbTe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ (*a*) и $\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}$ (*б*).
 1 — Cd, 2 — Ga, 3 — In, 4 — Tl, 5 — Sb, 6 — Bi, 7 — Mn.

Таблица 1. Скорость изменения температуры сегнетоэлектрического ФП в твердых растворах $\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}$ и $\text{PbTe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$, легированных изоэлектронными и неизоэлектронными (легирующими) примесями.

Твердый раствор	Изоэлектронные примеси		Легирующие примеси	
	примесь	Δ , К/ат.%	примесь	Δ , К/ат.%
$\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}$	Sn	0	Cd	-10
	Se	0	In	-26
	S	-11	Tl	-50
$\text{PbTe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$			Sb	-40
			Bi	-43*
			Mn	-30
	Sn	-2.5	Cd	-20*
	Ge	+4**	Ga	-10
	Se	-1	In	-80*
			Tl	-20*
			Sb	-30
			Bi	-26
		Mn	-10	

* Концентрационные зависимости T_c для этих примесей сильно нелинейны; данные приводятся для содержания примеси 1 ат.%

** Наблюдаемый рост T_c связан с нецентральностью атома Ge.

Скорости изменения температуры ФП в этих кристаллах при их легировании Cd, Mn и примесями III и V групп приведены в таблице. Для сравнения в таблицу включены данные о влиянии изоэлектронных примесей на T_c . Сопоставление этих данных показывает, что неизоэлектронные примеси влияют на температуру ФП сильнее, чем изоэлектронные примеси. Если при изоэлектронном легировании $\text{Pb}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{Te}$ максимальная скорость понижения T_c составляла 11 К/ат.% при легировании серой, то неизоэлектронные примеси понижают T_c со скоростью до 50 К/ат.%. Аналогичная картина наблюдается и в $\text{PbTe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$.

Как следует из анализа таблицы, между скоростью понижения температуры ФП и электрической активностью примеси в решетке наблюдается определенная корреляция. Видно, что электроактивные примеси (In, Sb, Bi) оказывают на T_c более сильное влияние, чем неэлектроактивные примеси (Cd, Mn). Это может свидетельствовать о заметной роли кулоновских полей, которые могут поляризовать НП в случайных направлениях и тем самым понижать T_c .

Мы считаем, что наш вывод о существовании кулоновских полей примесей не противоречит известному факту о незначительности примесного рассеяния в полупроводниках группы A^4B^6 . Из-за сильного экранирования решеткой потенциал примеси оказывается короткодействующим, длинноволновые компоненты этого потенциала слабы и поэтому рассеяние на нем практически не ощущается свободными носителями. В то же время на малых расстояниях между НП и заряженными атомами (среднее расстояние между ними $\approx 18 \text{ \AA}$ при концентрации примеси 1 ат.%) величина этого потенциала вполне достаточна для поляризации НП.

Анализ таблицы показывает, что влияние на T_c атомов Cd и Mn, которые, судя по литературным данным, электронейтральны в халькогенидах свинца, также оказывается сильнее влияния изоэлектронных примесей. Причиной более сильного понижения T_c в таких кристаллах может быть взаимодействие квадрупольных упругих моментов НП со случайными локальными деформациями, создаваемыми неизоэлектронными примесями. Поскольку характер химической связи в CdTe и MnTe и ее энергия (определяющая, например, температуру плавления соединения)

сильно отличаются от химической связи в халькогенидах свинца, можно ожидать, что вокруг неизоэлектронных примесей замещения будут возникать более сильные локальные деформации решетки, что и определяет их более сильное влияние на T_c . Кроме того, возможно, что неизоэлектронные примеси могут входить и в другие структурные позиции в решетке, например, в междуузлия, создавая еще большие локальные деформации.

Обсудим теперь возможные причины нелинейного характера зависимости $T_c(N_i)$ в кристаллах при небольшой концентрации примеси. Эта особенность наиболее ярко выражена для примеси Cd в $PbTe_{1-x}S_x$ (рис. 3). Как следует из этого рисунка, при $N_{Cd} < 0.3$ ат.% влияние Cd на T_c неотличимо от влияния заряженных примесей In, Tl, Sb. Это позволяет предположить, что в этой области концентраций атомы Cd также оказываются заряженными в решетке. При более высоких N_{Cd} скорость понижения T_c сильно уменьшается, указывая на то, что теперь атомы Cd входят в решетку в виде нейтральных атомов.

Мы считаем, что различным зарядовым состояниям примеси Cd отвечают две различные структурные позиции в решетке. При низкой концентрации атомы Cd преимущественно занимают тетраэдрические позиции (как в решетке CdTe), в которых они проявляют донорные свойства. Более легкому вхождению атомов Cd в междуузлия способствует их меньший размер по сравнению с атомами Pb. Поскольку концентрация электронов в кристаллах практически не зависит от N_{Cd} , электрическая активность междуузельного кадмия компенсируется одновременно возникающими акцепторными уровнями вакансий металла; этот рост полной концентрации заряженных центров и проявляется в наших экспериментах как сильное понижение T_c . При достижении предела растворимости кадмия в междуузлиях атомы Cd начинают занимать преимущественно узловые позиции, не проявляя там никакой электрической активности. Наше заключение о возрастании концентрации заряженных центров при легировании кадмием согласуется с данными работы [6], в которой обнаружено заметное (на 0.16 эВ) уменьшение энергии образования пар дефектов в легированном кадмием PbTe.

Согласно нашим рассуждениям, кроме заряженных примесей на температуру ФП в кристаллах могут влиять и другие заряженные точечные дефекты, такие как вакансии. Влияние таких дефектов на ФП в нелегированном $Pb_{1-x}Ge_xTe$ отмечалось в работе [7], где было обнаружено понижение T_c на ≈ 8 К при увеличении температуры термообработки кристаллов, при которой концентрация точечных дефектов возрастала. Поскольку в нелегированных PbGeTe и PbTeS трудно создать высокую концентрацию точечных дефектов путем отклонения их состава от стехиометрии из-за выделения избыточных компонентов во вторую фазу, было решено изучить влияние вакансий в сильно легированных кристаллах. В таких кристаллах область гомогенности существенно шире, поэтому мы надеялись путем дополнительного отклонения состава от стехиометрии создать существенно более высокую концентрацию дефектов за счет эффектов компенсации. Эти исследования были проведены на кристаллах $Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te(In)$ и $PbTe_{0.92}S_{0.08}(Bi)$.

Исследование серии образцов $Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te$, легированных 2 мол.% InTe, показало, что при фиксированном содержании In и Ge отклонение состава кристалла от стехиометрии в сторону избытка теллура понижает T_c на 20 К (рис. 4,а). Полученные результаты, по нашему мнению, однако, не могут быть однозначно объяснены одним только влиянием вакансий; мы считаем, что их можно более последовательно объяснить, предполагая возможность вхождения атомов In в несколько структурных положений в решетке. Более подробно этот вопрос будет освещен в отдельной публикации.

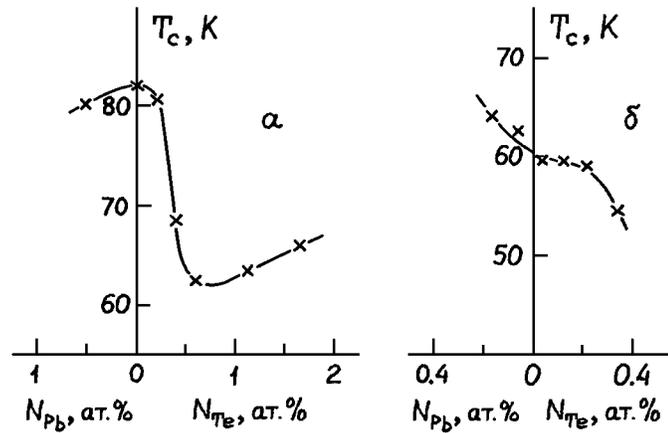


Рис. 4. Изменение температуры ФП в легированных образцах при отклонении состава образцов от стехиометрии.

a — образцы $Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te$, легированные 2 мол.% InTe; *b* — образцы $PbTe_{0.92}S_{0.08}$, легированные 0.67 мол.% BiTe.

В трех сериях образцов $PbTe_{0.92}S_{0.08}(Bi)$, в каждой из которых концентрация примеси была 0.44, 0.67 и 0.91 ат.%, температура ФП также уменьшалась на ≈ 10 К при отклонении состава кристалла от стехиометрии в сторону избытка теллура (рис. 4,б). Любопытно, что добавление избыточного теллура в образцы сопровождалось возрастанием концентрации электронов. Аналогичный эффект ранее наблюдался в кристаллах $PbTe(Bi,Te)$ в работе [8] и объяснялся там амфотерностью примеси Bi, способной входить как в узлы Pb, так и узлы Te. Более высокая T_c в образцах, легированных по стехиометрическому разрезу PbTe–BiTe (которые характеризуются более низкой концентрацией электронов), может указывать на то, что часть атомов Bi находится в подрешетке теллура, в которой они оказываются на более далеком минимальном расстоянии от НП серы и, следовательно, слабее влияют на T_c .

Проведенные нами исследования показывают, что все изученные примеси в кристаллах $PbTe_{0.92}S_{0.08}$ и $Pb_{0.94}Ge_{0.06}Te$ понижают T_c . По-видимому, среди исследованных примесей нет ни одной, которая была бы нецентральной. Неудачными оказались и попытки обнаружить сегнетоэлектрические ФП или явления, которые указывали бы на появление диполей НП [3], в кристаллах PbTe, легированных атомами малого радиуса — Be и Mg. Это означает, что геометрический фактор, вероятно, не является самым существенным для появления НП. Причиной того, что среди неизоэлектронных примесей отсутствуют НП, по-видимому, является качественно иная природа химических связей, характерная для халькогенидов этих элементов по сравнению с халькогенидами свинца. Так, соединения BeTe и CdTe кристаллизуются в структуре цинковой обманки, а MgTe — в структуре вюрцита, для которых характерна тетраэдрическая координация атома металла [9]. Эти кристаллические структуры характерны для полупроводников с преобладанием ковалентной составляющей связи. Однако, как отмечалось в работе [10], большая жесткость ковалентной связи по отношению к изменению углов может сильно препятствовать образованию НП.

Таким образом, исследованное в настоящей работе влияние неизоэлектронных примесей на сегнетоэлектрические ФП в твердых растворах соединений группы

A^4B^6 с НП удается качественно объяснить, рассмотрев влияние случайных электрических и деформационных полей, возникающих вокруг неизоэлектронных примесей, на атомы НП. Как и в случае беспорядка замещения, эти поля поляризуют НП и, ослабляя эффективное взаимодействие между ними, понижают температуру ФП. Величина конкретного эффекта для каждой примеси зависит от того, каковы ее зарядовое состояние, геометрические размеры и положение в решетке относительно НП. В заключение отметим, что изучение влияния примесей на ФП в твердых растворах A^4B^6 представляет собой новый метод исследования этих кристаллов, позволяющий определить микроскопическое состояние примеси в кристаллической решетке (положение, зарядовое состояние).

Авторы выражают благодарность Е. И. Слынько за предоставление двух монокристаллов $PbGeTe(In)$ для исследования.

Список литературы

- [1] Лебедев А. И., Случинская И. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 10. С. 1683-1687.
- [2] Лебедев А. И., Случинская И. А. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 11. С. 425-427.
- [3] Лебедев А. И., Случинская И. А. // Вестник МГУ. Физ., астрон. 1988. Т. 29. № 6. С. 100-103.
- [4] Лебедев А. И., Случинская И. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1780-1784.
- [5] Лебедев А. И., Абдуллин Х. А. // ФТП. 1984. Т. 18. № 4. С. 624-627.
- [6] Crocker A. J. // J. Mater. Sci. 1968. V. 3. N 5. P. 534-539.
- [7] Абдуллин Х. А., Лебедев А. И. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3571-3576.
- [8] Бытенский Л. И., Кайданов В. И., Макеенко В. П., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1984. Т. 18. № 3. С. 489-492.
- [9] Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966, 279 с.
- [10] Мойжес Б. Я. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 578-580.