

© 1991

СГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0.25$), ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ

В. С. Виноградов, И. В. Кучеренко

Измерены температурные зависимости спонтанного напряжения, диэлектрической проницаемости и поляризации в образцах $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ с концентрацией In 0.1, 0.5 и 1 ат.%. Наблюдается усиление сегнетоэлектрических свойств с увеличением концентрации In. Обнаружен сдвиг петли гистерезиса, обусловленный электрическим полем локализованных на индия зарядов. Обсуждается вопрос о влиянии In на критическую температуру перехода T_c , а также о влиянии на сегнетоэлектрические характеристики неоднородного распределения индия.

Влияние дефектов кристаллической решетки на сегнетоэлектрические свойства полупроводников A^4B^6 исследовалось в работах [1-7]. Было установлено в согласии с теорией [8, 9], что дефекты могут как препятствовать, так и способствовать сегнетоэлектрической неустойчивости, понижая или повышая критическую температуру T_c . Так, в [1] при увеличении концентрации собственных дефектов (вакансий) наблюдалось уменьшение критической температуры сегнетоэлектрического перехода в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ и виртуального сегнетоэлектрического перехода ($T_c < 0$) в $PbTe$. Наоборот, при введении примеси индия виртуальный сегнетоэлектрик $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x \leq 0.25$, $T_c \leq 0$) превращался в настоящий сегнетоэлектрик с $T_c \sim 20$ К [2-5]. Имеются, однако, данные о совсем противоположном действии индия [6, 7]. В [6] исследовалось влияние In на фазовый переход в $Pb_{1-x}Ge_xTe$. Было обнаружено, что индий понижает критическую температуру $Pb_{1-x}Ge_xTe$ на 20—50 К. Аналогичное действие индия в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ наблюдалось в [7]. Кроме того, в этой же работе было обнаружено, что при увеличении концентрации индия уменьшается критическая температура виртуального сегнетоэлектрика $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0.25$).

Эти факты о совершенно различном действии примеси индия на фазовый переход в одних и тех же полупроводниках A^4B^6 побудили нас исследовать состав $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0.25$) при нескольких концентрациях индия (0.1, 0.5, 1 ат.%), чтобы подробнее проследить эволюцию его сегнетоэлектрических свойств. При этом, чтобы не затемнять действия индия, другие примеси в кристаллы не вводились.

1. Эксперимент

В работе измеряются спонтанное напряжение, диэлектрическая проницаемость и поляризация в интервале температур 4.2—40 К. Характеристика образцов дана в таблице.

In, ат.%	n , cm^{-3} ($T = 30$ К)	μ , $cm^2/V \cdot c$ ($T = 30$ К)
0.1	$3.6 \cdot 10^{13}$	$1.5 \cdot 10^4$
0.5	$2.8 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^5$
1	$3 \cdot 10^{12}$	$4.5 \cdot 10^5$

Зависимости спонтанного напряжения V_s от температуры для образцов с различной концентрацией In показаны на рис. 1. В дополнение к результатам, приведенным в [4], обнаружено заметное влияние концентрации In на величину V_s . В кристаллах с 0.5 и 1 ат. % In спонтанное напряжение $V_s=0$ при $T > 20$ К, в то время как в кристалле с 0.1 ат. % In $V_s=0$ при более высокой температуре. Причины такого различия будут обсуждаться ниже.

Диэлектрическая проницаемость определялась по сдвигу фазы между током и напряжением с помощью фазочувствительного нановольтметра. Если представить сопротивление образца в виде параллельно соединенных емкости C_x и омического сопротивления R_x , то фазовый сдвиг

$$\varphi = -\arctg \{ \omega C_x R_x^2 / [R_x + R(1 + (\omega C_x R_x)^2)] \}.$$

Так как сопротивление R , включенное в схему последовательно с образцом, много меньше R_x , то $|\varphi| = \arctg \omega C_x R_x$. Из этого соотношения рас-

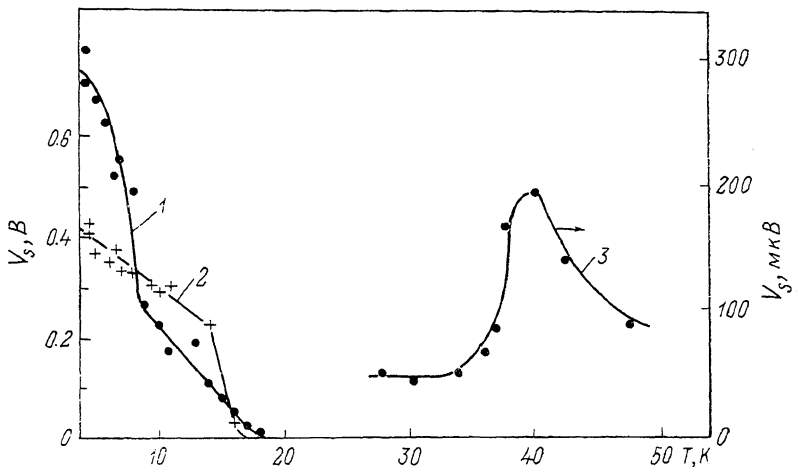


Рис. 1. Температурная зависимость спонтанного напряжения V_s в образцах $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, легированных In: 1 (1), 0.5 (2), 0.1 % (3).

считывалась емкость образца C_x . Измерения проводились в диапазоне частот 60–130 кГц в электрических полях $E \approx 3$ В/см. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами $3 \times 1.5 \times 0.7$ мм.

Частотная зависимость полного сопротивления образца $|Z| = R_x [1 + (\omega R_x C_x)^2]^{-1/2}$ представлена на рис. 2. Видно, что в диапазоне частот 10–130 кГц сопротивление $|Z| \sim \omega^{-1}$ при $T=4.2$ и 14 К; при $T=19$ К $|Z|$ слабо зависит от частоты. Уменьшение $|Z|$ с ростом ω при низких температурах указывает на существенный вклад емкостной составляющей сопротивления. При $T=19$ К частотная зависимость $|Z|$ становится слабой, так как при этой температуре член $(\omega R_x C_x)^2 < 1$ из-за существенного уменьшения R_x .

Температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$, рассчитанной из формулы для плоского конденсатора, приведена на рис. 3. В интервале температур 14–20 К в обоих образцах $1/\epsilon$ линейно уменьшается с ростом T , что является характерным для сегнетоэлектрического фазового перехода. Об этом свидетельствует также большое значение $\epsilon \approx 2 \cdot 10^4$ вблизи температуры Кюри T_c , которая равна 21 и 22.5 К для образцов с 1 и 0.5 ат. % In соответственно. К сожалению, чувствительность схемы не позволяет провести измерения при $T > T_c$ из-за уменьшения сопротивления образца.

Нами была предпринята попытка наблюдать петлю гистерезиса на экране осциллографа по схеме Сойера и Тауэра [10] в образце с 1 ат. % In. Напряжение с кристалла подавалось на горизонтальные пластины,

а с конденсатора $C_0=0.25$ мкФ, включенного в схему последовательно с образцом, на вертикальные пластины осциллографа. Так как $C_0 \gg C_x$, то падение напряжения на C_0 пропорционально заряду кристалла, а напряжение по горизонтали пропорционально величине поля, приложен-

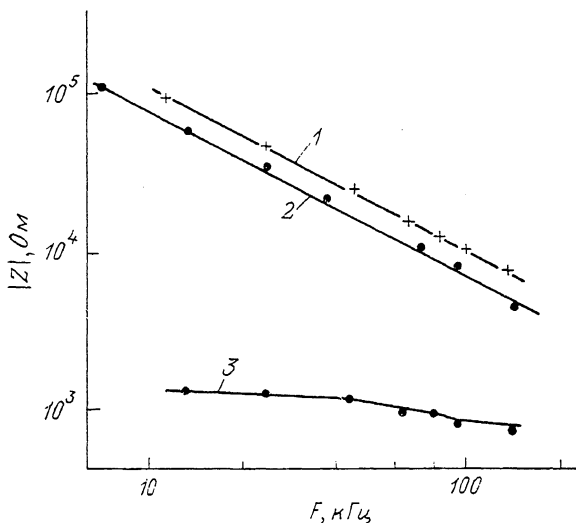


Рис. 2. Частотная зависимость сопротивления образца $|Z|$ при $T=4.2$ (1), 14 (2), 19 К (3).

ного к образцу. В традиционных сегнетоэлектриках, обладающих большим удельным сопротивлением, $C_0V_0 \approx C_xV_x$, где V_x — напряжение на образце, а V_0 — на конденсаторе.

Так как $C_xV_x = C_0V_0 [1 + 1/(\omega R_x C_x)^2]^{-1/2}$, то условие $C_xV_x \approx C_0V_0$ будет выполнено при $(\omega R_x C_x)^2 \gg 1$. В нашем случае $(\omega R_x C_x)^2 \gg 1$. При $T < 20$ К

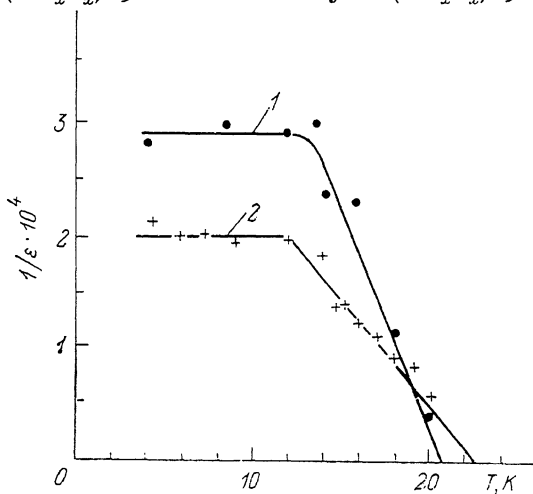


Рис. 3. Температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ в образцах $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, содержащих 1 (1) и 0.5 ат. % In (2).

этим методом петлю гистерезиса обнаружить не удалось, она наблюдалась только при температурах, близких к T_c . В дополнение к этому по указанной схеме вольтметром переменного напряжения были проведены измерения амплитудных значений напряжения на емкости C_0 в зависимости от величины и полярности сигнала генератора. Результаты измерений при $T=4.2$ К для образца с 0.5 ат. % In представлены на рис. 4. Видно,

что зависимость поляризации P образца от напряженности электрического поля при прямом и обратном ходе имеет вид петли гистерезиса со смещенным по двум осям началом координат. Это смещение мы объясняем существованием в отсутствие внешнего напряжения поля E_0 , компенсирующего поле спонтанной поляризации. Поле E_0 обусловлено носителями, локализованными на уровнях In вблизи контактов. Известно [11], что при низких температурах изменение зарядового состояния In является долговременным процессом, время которого $\tau \gg 1/f$, поэтому внешнее напряжение не может изменить E_0 за время $1/f$. При $T \sim 19$ К поле E_0 уменьшается в несколько раз и зависимость $P(E)$ становится симметричной относительно начала координат. Это свидетельствует о том, что поле E_0 может изменяться внешним воздействием.

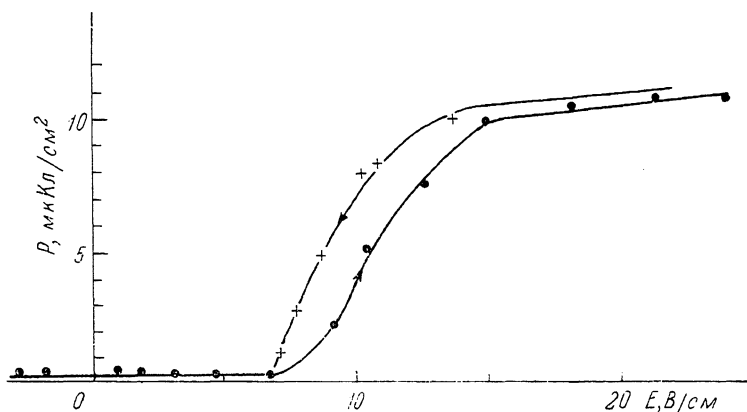


Рис. 4. Зависимость поляризации P от напряженности электрического поля E при $T = 4.2$ К в образце с 0.5 ат. % In.

На рис. 5 показана зависимость поляризации от температуры в образцах с 0.5 и 1 ат. % In. Как видно из этого рисунка, величина поляризации увеличивается с ростом концентрации In, в ту же сторону изменяется и спонтанное напряжение. Из этих данных следует, что сегнетоэлектрические свойства усиливаются с ростом концентрации In.

Существование области пространственного заряда при $T \leq 20$ К в обоих образцах определяет вид вольт-амперных характеристик (ВАХ). На рис. 6 показаны ВАХ в образце с 0.5 ат. % In в интервале температур 4.2—20 К. В полях $E > 10$ В/см наблюдается квадратичная зависимость тока от напряжения. Такой вид ВАХ предсказывает теория для токов, ограниченных пространственными зарядами [12]. Обратная величина диэлектрической проницаемости, вычисленная согласно [12] по формуле $\epsilon = 4\pi jL / (E^2 \mu)$, где L — длина образца, μ — подвижность носителей, j — плотность тока, зависит от T в интервале 14—20 К по линейному закону, температура $T_c = 21$ К (рис. 6). Абсолютные значения ϵ меньше не более чем в два раза величин, представленных на рис. 3. По-видимому, уменьшение ϵ объясняется присутствием внутреннего поля E_0 .

2. Оценки, обсуждение результатов

Для того чтобы оценить влияние примеси индия на T_c , получим связь между изменением критической температуры, концентрацией примесей c_s , а также вызванными примесью изменениями поляризуемости и элементарного объема. Для этого воспользуемся известным выражением для диэлектрической проницаемости кубических кристаллов [13]

$$\epsilon_0 = \left(1 + \frac{8\pi}{3} \frac{\alpha}{v_0}\right) \left(1 - \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha}{v_0}\right)^{-1}, \quad \alpha = \alpha_e + \alpha_i,$$

где α_e , α_i — электронная и ионная поляризуемости, v_0 — объем элементарной ячейки. Далее проведем следующие операции: выразим α_e через высокочастотную диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ , произведем замены $\alpha_i \rightarrow \alpha_i + \Delta\alpha_i c$, $v_0 \rightarrow v_0 + \Delta v_0 c$ и воспользуемся условием малости знаменателя в выражении для ϵ_0 . Представив диэлектрическую проницаемость при $c=0$ в виде $\epsilon_0(0) = A/(T - T_{c0}) \times (T > T_{c0})$, получим $\epsilon_0(c) \approx A/(T - T_c)$, где

$$T_c = T_{c0} + \frac{A}{3\alpha} \lambda c,$$

$$\lambda = \Delta\alpha_i/\alpha_i - \Delta v_0/v_0, \quad \alpha = (\epsilon_\infty + 2)/3. \quad (1)$$

Возможное изменение ϵ_∞ в (1) мы пока не учитываем. Величины T_{c0} , A можно найти из температурной зависимости ϵ_0 для $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ [14]. Получим $T_{c0} \approx -1$ К, $A \approx 1.3 \cdot 10^5$ К.

Оценим теперь λ . Так как $\alpha_i \sim e^2/k \sim e^2 R_0^3$, где k — коэффициент

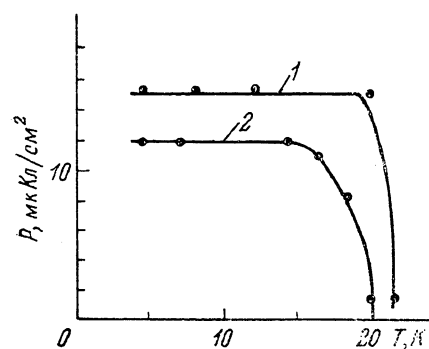


Рис. 5. Температурная зависимость поляризации в образцах, содержащих 1 (1) и 0.5 ат.% In (2).

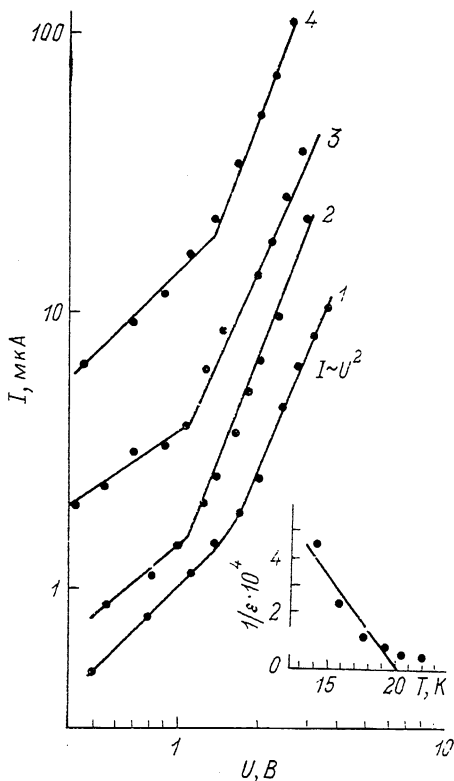


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики образца с 0.5 ат.% In при $T=11$ (1), 14 (2), 16 (3), 17.5 К (4).

На вставках — температурная зависимость $1/\epsilon$, рассчитанная из ВАХ.

жесткости, R_0 — расстояние между ионами, то $\Delta\alpha_i$ состоит из вклада, связанного с изменением жесткости $(\Delta\alpha_i)_k$ и с изменением заряда $(\Delta\alpha_i)_e$.

Известно [15], что между ионами In^{2+} в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ происходит реакция $2\text{In}^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+} + \text{In}^{+}$ и примесные центры получают относительно решетки заряды $\delta e = \pm e$. Кроме того, происходит сжатие решетки [16, 17], приводящее к изменению жесткости k . Величина $(\Delta\alpha_i)_k/\alpha_i$ компенсируется величиной $\Delta v_0/v_0$ в λ . Оставшийся вклад $(\Delta\alpha_i)_e$ рассчитывался в [18, 19]. Выражение для него имеет вид

$$(\Delta\alpha_i)_e = \frac{v_0}{3(2\pi)^3} (\delta e_k)^2 \sum_{\alpha j} \int d\mathbf{q} \frac{|W_\alpha(k|\mathbf{q}|j)|^2}{m_k \omega^2(\mathbf{q})} K(\mathbf{q}), \quad (2)$$

где $\omega(\mathbf{q}|j)$, $W_\alpha(k|\mathbf{q}|j)$ — частота и собственный вектор j -й фононной ветви; m_k — масса k -го атома в ячейке; $\alpha = x, y, z$; $K(\mathbf{q}) = (qr_0)^2 / [1 + (qr_0)^2]$ — функция, характеризующая корреляцию в расположении зарядов $\delta e_k > 0$ и $\delta e_k < 0$; r_0 имеет смысл радиуса экранирования [19]. Оценим $(\Delta\alpha_i)_e$, используя данные о фононном спектре PbTe [20, 21]. Оказывается, что

основной вклад в $(\Delta\alpha_i)_e$ дают акустические ветви. Пренебрегая вкладом оптических ветвей, получим

$$(\Delta\alpha_i)_e \approx (\delta e)^2 (m_{\text{Pb}} + m_{\text{Te}})^{-1} q_m^{-2} (V_{\parallel}^{-2} + 2V_{\perp}^{-2}) [1 - (\text{arctg } x_0/x_0)],$$

где q_m определяется соотношением $(4\pi/3)q_m^3 v_0 = (2\pi)^3$; $x_0 = q_m r_0$; V_{\parallel} , V_{\perp} — скорости продольного и поперечного звука. Взяв из [21] усредненные по направлениям значения скоростей $V_{\parallel} \approx 3.8 \cdot 10^5$, $V_{\perp} \approx 1.58 \cdot 10^5$ см/с и полагая $|\delta e| = e$, получим для случая полностью хаотического распределения зарядов δe ($r_0 \rightarrow \infty$) $(\Delta\alpha_i)_e \approx 3.85 \cdot 10^{-24}$ см⁻³. Из условия $(4\pi/3) \times \alpha_i / v_0 \approx 1$ найдем $\alpha_i \approx 1.23 \cdot 10^{-24}$ см³, тогда $(\Delta\alpha_i)_e / \alpha_i \approx 3.1$. Таким образом, $\lambda_{\text{теор}} \approx 3.1$.

Так как при замещении ионов Pb^{++} ионами In^{++} в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ вблизи энергетической щели образуется большое число заполненных и пустых состояний, то средняя щель для оптических электронных переходов уменьшается и должно быть $\Delta\alpha_e > 0$. Таким образом, учет $\Delta\alpha_e$ может только увеличить λ . Найдем λ исходя из увеличения критической температуры от значения $T_{c0} = -1$ до $T_c \sim 20$ К. Подставив в формулу (1) величины $c = 0.01$, $\epsilon_{\infty} = 38$ [22], $A = 1.3 \cdot 10^5$ К, получим $\lambda = 0.65$. Если взять значение $A = 5 \cdot 10^4$, полученное в данной работе для образца с 1 ат. % In, то $\lambda \approx 2$. Таким образом, примесь индия может обеспечить наблюдаемый в данной работе положительный сдвиг T_c в $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$. Отметим сильную зависимость T_c от корреляции в распределении ионов In^{+++} и In^+ , вследствие чего T_c может зависеть от технологии приготовления образцов. Различие $\lambda_{\text{теор}}$ и $\lambda_{\text{эксп}}$ можно объяснить неточностью расчета и экспериментальных данных, пренебрежением корреляций при оценке T_c , а также отклонением характерных зависимостей в примесных сегнетоэлектриках от теории Ландау [8, 9].

Результаты для образца с 0.1 ат. % In (рис. 1) требуют отдельного обсуждения. Мы полагаем, что в образцах с малой концентрацией индия имеет тенденцию распределяться неоднородно. Образуются разряжения и сгущения в распределении In. Разряжения ослабляют связь между областями с $P \neq 0$, что ведет к возникновению многодоменной структуры с малым средним значением поляризации. Соответственно будет малым и значение спонтанного напряжения V_s . Сгущения проявляются в виде особенностей на кривой $V_s(T)$ при температурах, больших критической для случая однородно распределенных примесей In. Предположение о существовании неоднородностей подтверждается сильными рассеяниями носителей в образце с 0.1 ат. % (см. таблицу). Эффект Холла в этом образце также становится аномальным при $T < 35$ К, что проявляется в неопределенной и малой величине эдс Холла.

Итак, в данной работе определены основные сегнетоэлектрические константы A и P ($T \rightarrow 0$) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x=0.25$). Эти константы близки к константам родственных материалов [23, 24].

Из результатов этой работы следует, что индий способствует сегнетоэлектрической неустойчивости в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x=0.25$). Это проявляется в увеличении критической температуры и спонтанной поляризации с ростом концентрации индия.

В заключение авторы выражают благодарность проф. К. Херрманну и д-ру К.-П. Мёллманну за предоставление кристаллов, а также Е. Г. Чижевскому за помощь в приготовлении измерительных образцов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Jantsch W. // Proc. 4th Int. Conf. on Phys. Narrow Cap. Semicond. Linz., 1981. P. 226—237.
- [2] Андреев Ю. В., Гейман К. И., Драбкин И. А., Матвеевко А. В., Можаяв Е. А., Мойжес Б. Я. // ФТП. 1975. Т. 9. № 10. С. 1873—1878.
- [3] Herrmann K. H., Kalyuzhnaya G. A., Möllmann K. P., Wendt M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. V. 71. P. K21—K24.

- [4] Herrmann K. H., Möllmann K. P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 80. P. K101—K104.
- [5] Нарт М., Möllmann K. P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 91. P. K159—K164.
- [6] Лебедев А. И., Абдуллин Х. А. // ФТП. 1984. Т. 18. № 4. С. 624—627.
- [7] Акимов Б. А., Борщевский В. В., Брандт Н. Б., Пирогов Ю. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 273—275.
- [8] Halperin В. I., Varma С. М. // Phys. Rev. 1976. V. B14. N 9. P. 4030—4044.
- [9] Леванюк А. П., Осипов В. В., Сигов А. С., Собынин А. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 1. С. 345—368.
- [10] Sawyer С. В., Tower С. Н. // Phys. Rev. 1930. V. 35. N 1. P. 269—273.
- [11] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51—86.
- [12] Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики—полупроводники. М.: Наука, 1976.
- [13] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. С. 499.
- [14] Nishi S., Kawamura H., Murase K. // Phys. Stat. Sol. (b). 1980. V. 97. N 2. P. 581—590.
- [15] Драбкин И. А., Мойжес Б. Я. // ФТП. 1981. Т. 15. № 3. С. 625—648.
- [16] Калюжная Г. А., Киселева К. В. // Труды ФИАН. 1987. Т. 177. С. 5—84.
- [17] Виноградов В. С. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 1989. № 1. С. 3—4.
- [18] Виноградов В. С. // Труды ФИАН. 1969. Т. 4. С. 76—144.
- [19] Schlömann E. // Phys. Rev. 1964. V. A135. N 2. P. 413—419; Гарин Б. М. // Препринт № 2 (477). М., ИРЭ АН СССР, 1988.
- [20] Cochran W., Cowley R. A., Dolling G., Elcombe M. M. // Proc. Roy. Soc. 1966. V. A293. N 1435. P. 433—451.
- [21] Чудинов А. А. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 3. С. 755—758.
- [22] Chattaradhyay D., Aichmann H., Nimtz G. // Sol. St. Comm. 1984. V. 51. N 3. P. 151—153.
- [23] Сандамирский В. Б., Халилов Ш. С., Ченский Е. В. // ФТП. 1982. Т. 16. № 3. С. 440—446.
- [24] Гришечкина С. П., Жоховец В. С., Шотов А. П. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 8. С. 2516—2518.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
14 января 1991 г.