

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ АНГАРМОНІЙНИХ ЕФЕКТІВ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ МЕТАЛІВ, НАПІВПРОВІДНИКІВ ТА НАДПРОВІДНИХ СПОЛУКАХ

На основі експериментального вивчення ангармонійних ефектів у твердих розчинах металів, напівпровідників та надпровідних сполуках, показано яку інформацію про динаміку кристалічної ґратки можна отримати із рентгенівських та акустичних досліджень у широких інтервалах температур. Виявлені при цьому аномалії пояснюються з точки зору структурних перетворень та структурної нестійкості.

On the base of experimental studding of anharmonic effects in solid solutions of metals, semiconductor and superconductor compounds it's shown the information about dynamic lattice can be received from X-ray and acoustic investigation in wide temperature regions. Received anomalies are explained according to the structure of transformation and structure unsteadiness.

Вивчення багатьох фізичних властивостей твердих тіл з необхідністю потребує врахування особливостей, пов'язаних з порушенням динамічної незалежності коливних мод, фізичний зміст якого є прояв ангармонійних ефектів у реальному кристалі. Врахування ангармонійних ефектів у динаміці кристалічних ґраток важливе з принципової сторони тому, що в іншому разі аналіз та інтерпретація експериментальних даних стають неможливими. В даній роботі наведені результати експериментальних досліджень ангармонійних ефектів у твердих розчинах металів, напівпровідникових і надпровідних сполуках рентген-дифрактометричним і акустичним методами в широкій області температур.

Метали та їх тверді розчини

Вибір для досліджень α -твердих розчинів системи AgSn зумовлений тим, що іонні остови Ag і Sn ізоелектронні, статичні спотворення мінімальні, а впорядкування відсутнє. Вони володіють ГЦК ґраткою для якої порівняно досконала розроблені теорії динаміки ґратки і розсіювання рентгенівських променів, що дає можливість показати яку інформацію можна отримати із даних рентгенівського експерименту. Відносно широка область існування твердого розчину (до 13 ат.% Sn) дозволяє встановити закономірності зміни динамічних характеристик у залежності від електронної концентрації.

Результати дослідження залежності величини

зсуву рентгенівських інтерференцій (333) від температури в межах 293-973 К для концентрацій 0-10,2 ат% Sn засвідчили лінійне зростання періоду ґратки $a(T)$ тільки до 400К. Розрахунок коефіцієнта термічного розширення (КТР) $\alpha(T) = 1/a_T(A+BT+CT^2+...)$ показав, що при збільшенні Sn у твердому розчині роль відносних внесків непарних ангармонійних доданків у розкладі потенціалу по степенях зміщень зростає і ангармонійні ефекти зумовлені не тільки третім, але й вищими парними доданками. Нелінійність температурних залежностей відносних інтегральних інтенсивностей (333) відбиває $\ln \frac{I_T}{I_0} \frac{\lambda^2}{\sin^2 \vartheta}$ –

наслідок особливостей реальної структури фонноного спектру і її зміни, зумовленої зсувом частот та прямих фонон-фононних взаємодій при зростанні температури [1]. Використовуючи експериментальні значення ефективних дебаївських температур θ_{ef} , методом моментів проведена оцінка відхилень функції розподілу $g(\omega)$ від дебаївської параболи [2]. Розрахунок констант енгармонізму 3-го і 4-го порядків показав, що остання змінює знак, тобто ґратковий потенціал "розм'якується" при легуванні срібла оловом під впливом нецентральных дальнодіючих сил [1].

Для моделей ГЦК та ГЦУ ґраток з центральною взаємодією найближчих сусідів, із урахуванням електронів провідності й нульових коливань на відхилення від співвідношень Коші,

запропонована методика розрахунку пружних постійних C_{ij} за експериментальними даними $a(T)$ і $\theta_p(T)$. Апробація цієї методики для металів Al, Mg та твердих розчинів AgSn [1] показала добру узгодженість розрахованих й експериментальних пружних параметрів.

Важливим етапом дослідження ангармонійних ефектів є визначення рентгенівської характеристичної температури $\theta_p(T)$. При цьому визначення $\theta_p(T)$ дуже чутливе до вибору $\theta_p(0)$ [1] і потребує громіздких розрахунків. Тому, як показано в [3], доцільне безмодельне визначення величини $\theta_p(0)$ використовуючи реальну форму фононного спектра. Відзначимо, що для оцінки динамічних характеристик, інколи досить апроксимувати коливний спектр кристала дебаївською параболою, тобто знати єдиний параметр – дебаївську температуру θ_d , яка, за словами професора Займана, "... є тим параметром, в який ми робимо спробу вкласти всю динаміку ґратки даного твердого тіла". Дійсно, похибка, яка вноситься в представлення M -фактора Дебая-Уолера з використанням однопараметричного спектра, є меншою від такої, що вноситься в представлення інших фізичних властивостей кристала, які явно або неявно залежать від коливного спектра. Тоді величина θ_p , що виражається через M -фактор, інтерпретувалася багатьма авторами як міра жорсткості зв'язку в кристалічній ґратці, що спричинило відому дискусію в 1960-х роках. Не вдаючись до детального аналізу різних точок зору, ми підійшли до цього питання з кількісної сторони, провівши розрахунок величин θ_p для ванадію [4] з використанням функцій спектрального розподілу частот $g(\omega)$, побудованих десятьма методами. Показано, що величина θ_p хоч і є інтегральною характеристикою, однак може бути зручним параметром для оцінки жорсткості зв'язку, принаймні для взаємодій в перших двох координаційних сферах.

Виходячи з акустичної асимптотики фононного спектра, яка є анізотропною і визначається тензором другого рангу, розраховані величини дебаївських температур $\theta_{пр}^i$ відносно головних осей аксіальних кристалів (Be, Mg, Cd, Zn, In, Sn). Показано, що величини $\theta_{пр}^i$ в усіх випадках узгоджуються з анізотропією структури, чого не спостерігається в довільному випадку для таких динамічних характеристик, як КТР та лінійні стисливості.

Повертаючись до важливості оцінок величин θ_p , аргументованої нами в [3,4], розглянуто питання про застосування відомого критерію Ліндемана ε для розрахунку величин θ_d , згідно з яким відношення $T_{пл}/AV^{2/3}\theta_d^2$ повинно зберігатись незалежно від природи хімічного зв'язку, як тільки відношення середньоквадратичного зміщення атома до квадрата міжатомної віддалі $\varepsilon = \langle U^2 \rangle / R_0^2$ досягає при $T_{пл}$ певної величини. Розглядаючи область високих температур $T \geq \theta_d$ в наближенні

$$\sum_{\vec{q}, \vec{j}} \omega^{-2}(\vec{q}, \vec{j}) \rightarrow 3N \int_0^{\omega_{\max}} \omega^{-2} g(\omega) d\omega$$

в [5] отримано співвідношення

$$\varepsilon_p = \frac{9\hbar^2 T_{пл}}{mk\theta_p^2 R_0^2},$$

з допомогою якого проведена оцінка постійності величини ε_p для 16 кубічних [5] і 13 кристалів зі структурою ZnS [6]. Показано, що по температурі плавлення найкраще мусить визначатись саме величина θ_p . Аналіз визначених в [6] величин θ_p в ізоаніонних та в ізокатіонних рядах A_3B_5 та A_2B_6 показав кореляцію зміни абсолютної величини θ_p і долей металевого, іонного й ковалентного зв'язків у цих сполуках.

Надпровідні сполуки.

Надпровідні сполуки V_3Si , V_3Ge , Nb_3Al завдяки високим температурам переходу T_c у надпровідний стан є предметом інтенсивних теоретичних та експериментальних досліджень. Особливий інтерес викликають аномалії ряду властивостей (пружних, магнітних, електричних та ін.). Отже, можна сподіватись, що такі аномалії повинні впливати на M -фактор, зміна якого відображає залежність $\langle U^2 \rangle$ від температури.

Нами вперше досліджувались залежності інтенсивностей та зсуву рентгенівських відбивань в інтервалі температур 80-300K [7,8]. Експериментально встановлено, що $\alpha(T)$ апроксимується логарифмічною функцією $\alpha(T) = \alpha_0 \cdot 10^{-6} \times (T/80) K^{-1}$ ($\alpha_0 = 7,3; 8,5; 3,3$ для V_3Si , V_3Ge , Nb_3Al відповідно), яка є незвичайною в змісті закону Грюнайзена. Виявлено також аномальне зростання відносних інтегральних інтенсивностей $\ln(I_T/I_0)$ відбивань (440) з підвищенням температури до певних максимальних значень

T_i (рис.1). З нашої точки зору такі аномалії пов'язані з впливом електрон-фононних і сильних ангармонійних взаємодій ("гігантських" ангармонізмів) на вид функції спектрального розподілу частот коливань атомів $g(\omega)$ в інтервалі $(0,1 \div 0,4) \cdot \omega_{\max}$, до якого особливо чутливий M -фактор Дебая-Уолера і відповідно рентгенівська характеристична температура θ_p . Це означає, що основний внесок в M -фактор і θ_p головним чином роблять низькочастотні фони, розм'якнення яких, наприклад, для V_3Si поширюються, згідно з даними розсіяння повільних нейтронів, не більше ніж $0,5 \bar{q}_{\max}$ в зоні Брілюена при спаді температури від 300 до 80 К. Гігантські ангармонізми у гратці структури типу А-15 несуть відповідальність, зокрема, за розм'якнення поперечних акустичних фонів з хвильовим вектором $\bar{q} \parallel [110]$ і поляризацією $\bar{e} \parallel [1\bar{1}0]$, аналогічно відомому розм'якненню деяких оптичних мод у сегнетоелектриках [9]. Враховуючи, що ангармонійність коливань, крім впливу на інтенсивність рентгенівських інтерференцій, відповідає також за анізотропію M -фактора навіть у кубічних кристалах, можна очікувати, що розм'якнення фонів з хвильовим вектором $\bar{q} \parallel [110]$ впливає, перш за все, на інтенсивність відбивань типу $(hh0)$, що і спостерігалось нами експериментально [7,8].

З умови екстремуму для M -фактора в [7] отримано рівняння для визначення модифікованого параметра Грюнайзена γ_i :

$$1 + 4\gamma_i \beta_i T_i = \frac{1}{36} \frac{\theta_p^i}{T_i^2}, \text{ де } \beta_i = 3\alpha \text{ при } T = T_i.$$

Розраховані за експериментальними даними значення γ_i виявились аномально високими і від'ємними: -42,8; -60,3; -114,1 для V_3Si , V_3Ge ,

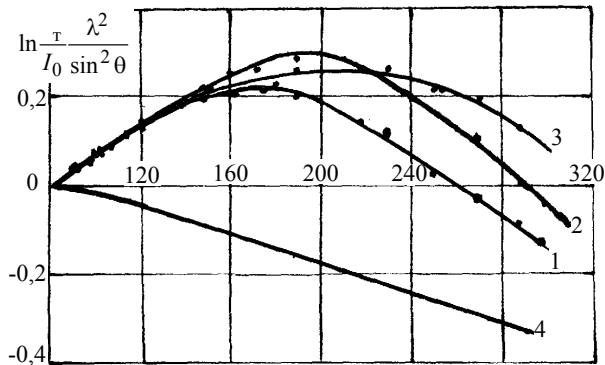


Рис.1. Температурна залежність інтенсивності рентгенівських відбивань (440). V_3Ge (1), Nb_3Al (2), V_3Si (3), розрахована за Дебасм-Уолером (4).

Nb_3Al відповідно. Відзначимо, що величина $\gamma_i = -42,8$ для V_3Si узгоджується з $\gamma_i = -60$, теоретично розрахованими Дітріхом з урахуванням електрон-фононних взаємодій при $T=30$ К. В області температур $T \leq T_i$ параметр γ_i можна представити

$$\gamma(-1) = \frac{-d \ln \langle \langle \omega^{-1} \rangle \rangle}{d \ln V} < 0,$$

$$\text{де } \langle \langle \omega^{-1} \rangle \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \alpha^2(\omega) \omega^{-1} g(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} \alpha^2(\omega) g(\omega) d\omega},$$

$\alpha^2(\omega)$ - функція електрон-фононної взаємодії. Вираз $\gamma(-1)$ означає зростання θ_p з підвищенням температури. Беручи до уваги, що θ_p може розглядатись як міра жорсткості зв'язку [4], температури $T_i = 224; 175; 200$ К для V_3Si , V_3Ge , Nb_3Al відповідно, що відповідають максимумам на залежностях $\ln(I_T / I_0)$, можна трактувати як температури максимальної динамічної стабільності ґраток даних сполук, на відміну від T_M - температури абсолютної нестабільності (мартенситного переходу).

Напівпровідникові тверді розчини на основі сполук A_4B_6

Метою досліджень вказаних вище сполук було вивчення впливу ангармонізму на електрофізичні властивості і динаміку їх кристалічних ґраток, пошук кореляції в зміні зонних та динамічних параметрів, а також вивчення залежності властивостей від умов їх отримання.

Для твердих розчинів $(PbSe)_{1-x}(SnTe)_x$ і $(Ga_2Te_3)_x(Hg_3Te_3)_{1-x}$ досліджувались залежності $\alpha(T)$, $\theta_p(T)$, та залежності швидкості звуку від складу $V_{зв}(x)$. Отримані експериментально величини $\alpha(T)$, $\theta_p(T)$, γ_T [10,11] дозволили провести кількісні оцінки ступеня ангармонійності та розрахувати абсолютні значення ґраткової теплопровідності χ_p . Встановлено, що для даних твердих розчинів температура сильніше впливає на ангармонійність, ніж склад, а не навпаки, як у випадку твердих розчинів металів [1], а величини χ_p краще узгоджуються з відомими значеннями для $PbSe$ та визначеними нами експериментально [12] для $Fe_xHg_{1-x}Se$ при врахуванні відомих поправок Штейгмейера і Кудмана. При збільшенні температури в області $T > 100$ К та зростанні x , доля ґраткової теплопровідності

зменшується, що говорить про пружний механізм розсіяння носіїв заряду, а фононна теплопровідність визначається процесами перекиду.

Унікальний характер зміни ширини забороненої зони E_g в твердих розчинах PbSnTe та PbSnSe, який зумовлений інверсією зон, дозволяє шляхом підбору складу отримувати напівпровідники з довільним значенням E_g - від вихідних компонент до напівметалу. Ця особливість та високі рухливості носіїв заряду, а також технологічність визначають практичне використання халькогенідів олова-свинцю.

Рентген-дифрактометричні дослідження твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0,4; 0,5$) $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0,17; 0,4$) в інтервалі температур $78 \div 300$ К виявили аномальну температурну залежність $\alpha(T)$, $\alpha(T)$, $\ln(I_T/I_0)$ у межах 120-150 К для $Pb_{1-x}Sn_xSe$ і 110-130 К для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0,4$). Такі аномалії, на наш погляд, для $Pb_{1-x}Sn_xSe$ пов'язані зі структурним фазовим переходом, температура якого залежить від складу. Акустичні дослідження залежності $V_{зв}(T)$ та декременту затухання $Q^{-1}(T)$ показали, що в межах 140-180 К ці залежності супроводжуються рядом особливостей, які незалежно підтверджують існування фазового переходу. Аналіз відхилень від співвідношень Коші показав, що легування PbSe і PbTe оловом призводить до збільшення долі ковалентного зв'язку у твердому розчині.

Що ж до твердого розчину $Pb_{0,6}Sn_{0,4}Te$, то виявлені аномалії пояснюються фазовим переходом у сегнетоелектричну фазу, який супроводжується ромбоєдричним спотворенням кубічної ґратки і, відповідно, значною зміною функції $g(\omega)$. Температура максимальної динамічної стабільності ґратки $Pb_{0,6}Sn_{0,4}Te$ становить $T_i = 118$ К, а $\gamma_i = -35$.

Температурні залежності пружних модулів C_{11} , C_{44} і величин Q^{-1} у межах 120-150 К також нелінійні. Для кристалів $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$ аномальної поведінки динамічних характеристик не виявлено, але незвичайне зростання величини C_{12} із збільшенням температури можна розглядати як тенденцію до ґраткової нестабільності внаслідок розм'якнення акустичних і деяких оптичних мод коливань атомів. З цієї точки зору стає зрозумілою проблема деградації напівпровідникових лазерів, що працюють у межах атмосферного вікна 8-14 мкм.

Недоліком розглянутих вище трикомпонент-

них систем є висока концентрація носіїв заряду ($\geq 10^{18}$ см⁻³) та зміна періоду ґратки, що супроводжується зміною величини E_g . Тому при створенні гетероструктур на основі потрійних сполук дається взнаки негативний фактор невідповідності кристалічних ґраток. Отже, проблема досконалих гетероструктур пов'язана з використанням систем, які володіють незмінним періодом ґратки. В цьому плані значний інтерес являють чотирикомпонентні тверді розчини халькогенідів Pb і Sn, які внаслідок наявності додаткової компоненти дозволяють отримати сполуки зі змінною E_g при постійному значенні величини a , як це було показано нами в [13-15] на прикладі $PbSnTeSe$ і $PbSnTeS$.

Комплексні дослідження температурних залежностей кінетичних, магнітних, оптичних та динамічних характеристик монокристалів $Pb_{1-x}Sn_xS_ySe_{1-y}$ виявили ряд особливостей [15-17]. Так, на кривих $E_g(T)$ спостерігається декілька зламів при температурах, які добре корелюють з температурами де спостерігається нелінійність в залежності $a(T)$ [16], що свідчить про зв'язок в поведінці $E_g(T)$ з характером КТР кристалічної ґратки. Крім того, особливості залежностей $E_g(T)$ і $a(T)$ при високих температурах узгоджуються з екстрапольованою на 0 К величиною θ_p . Це дозволяє допустити, що у виникненні даної особливості відіграють роль як електрон-фононні, так і фонон-фононні взаємодії.

На рис.2 представлені температурні залежності величин E_g , коефіцієнта Холла R , електропровідності σ , магнітної сприйнятливості χ , швидкості звуку V_e . Похибка у визначенні V_e , σ , R не перевищувала 0,5, 2, 3% відповідно. Залежність $V_e(T)$ є нелінійною і може бути екстрапольована прямими тільки в окремих межах температур, причому величина розривів значно перевищує похибку вимірювань V_e . Температури T_{oc} , які відповідають сингулярним точкам на цих кривих, проявляють деякі особливості:

- не при всіх цих температурах T_{oc} мають місце особливості для всіх досліджуваних характеристик;
- температури T_{oc} залежать від зразка і відтворюються для однакових зразків;
- у межах між двома температурами T_{oc} поведінка будь-якого коефіцієнта ідентична для всіх зразків або суттєво відрізняється для різних зразків як кількісно, так і якісно.

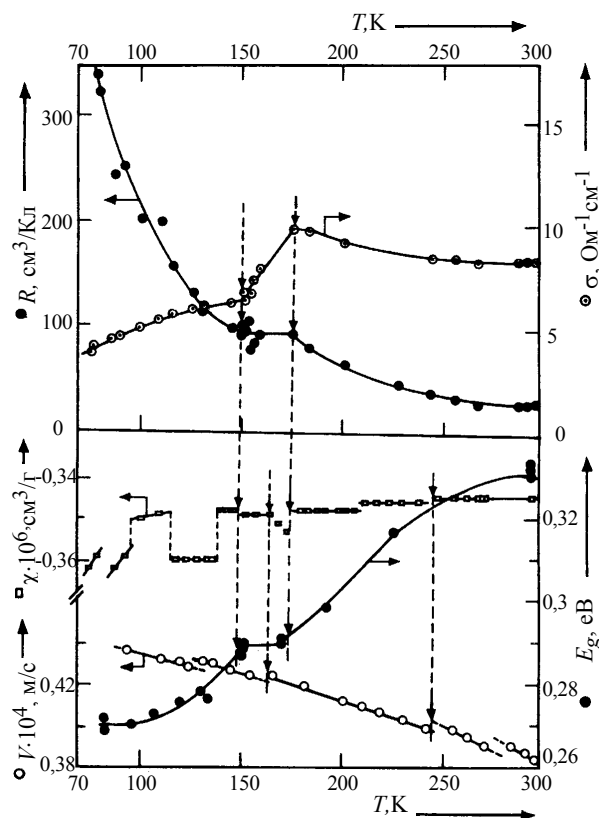


Рис.2. Температурна залежність гальвано-магнітних і динамічних характеристик $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$.

Розриви й особливості на наведених залежностях пов'язані з наявністю у системі $Pb_{1-x}Sn_xS_ySe_{1-y}$ фазових переходів, фізична природа яких не зовсім чітко зрозуміла і потребує подальшого вивчення. Можна тільки допустити, що дані особливості є наслідком перетворень у системі "кристалічна матриця -дефект", що узгоджується з даними магнітної сприйнятливості.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бабюк Т.И., Лотоцкий В.Б., Михальченко В.П. О некоторых параметрах динамики решетки α -твердых растворов серебро-олово // ФММ. - 1976. - **46**, вып.5. - С.224-228.
2. Бабюк Т.И., Лотоцкий В.Б. Рентген-дифрактометрическое исследование некоторых параметров динамики решетки твердых растворов Ag-Sn // Тез. докл. научной конференции. "Проблемы ФТТ", 25-27 марта 1975. - Львов, 1975. - С.110.
3. Михальченко В.П., Лотоцкий В.Б. Величины рентгеновских характеристических температур некоторых металлов и сплавов, рассчитанные по фоновым спектрам, восстановленным нейтронографически // ФММ. - 1969. - **28**, №3. - С. 552-554.
4. Михальченко В.П., Лотоцкий В.Б. Об использовании рентгеновской характеристической температуры ванадия для оценки межатомной связи в

кристаллической решетке // ФММ. - 1971. - **32**, №6. - С.1300-1302.

5. Михальченко В.П., Лотоцкий В.Б. О критерии Линдемана и рентгеновской характеристической температуре // ФТТ. - 1971. - **13**, №7. - С.2048-2050.
6. Лотоцкий В.Б., Михальченко В.П. О критерии Линдемана и рентгеновской характеристической температуре соединений A^3B^5 , A^2B^6 // First International Conference CMSCDSS, Oktober 4-6, 1994. - Chernivtsi, Ukraine, 1994. - С. 195.
7. Гешко Е.И., Лотоцкий В.Б., Михальченко В.П. Об аномальной температурной зависимости интенсивности рентгеновских интерференций (440) V_3Si // УФЖ. - 1976. - **21**. - С.186-191.
8. Гешко Е.И., Лотоцкий В.Б., Михальченко В.П. Об аномальной температурной зависимости интенсивности рентгеновских интерференций (440) в соединении V_3Ge // ФММ. - 1976. - **41**, вып.6. - С.221-224.
9. Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. - М.: Наука, 1974.
10. Драпак З.Т., Лотоцкий В.Б., Старик П.М. О некоторых параметрах динамики решетки твердых растворов $(PbSe)_{1-x}(SnTe)_x$ // УФЖ. - 1978. - **23**, №8. - С 1272-1277.
11. Гавалешко Н.П., Лотоцкий В.Б., Радевич Е.И. Физико-химические свойства твердых растворов $(Ga_2Te_3)_{1-x}(Hg_3Te_3)_x$ // Неорганические материалы. - 1986. - **22**, №11. - С.1176-1180.
12. Паранчич С.Ю., Паранчич Л.Д., Макогоненко В.Н., Лотоцкий В.Б. Структурные, электрические и тепловые свойства $Fe_xHg_{1-x}Se$ // Неорганические материалы. - 1989. - **25**, №2. - С.233-236.
13. Старик П.М., Бритов А.Д., Лучицкий Р.М., Лотоцкий В.Б., Микитюк В.И., Караваев С.М. Узкозонные твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ с неизменным параметром решетки // ФТП. - 1978. - **12**, вып.11. - С. 2273-2276.
14. Старик П.М., Заячук Д.М., Лучицкий Р.М., Лотоцкий В.Б. Четырехкомпонентные твердые растворы соединений A^4B^6 с постоянным параметром решетки // Неорганические материалы. - 1979. - **15**, №8. - С.1979-1981.
15. Герасим В.И., Драпак З.Т., Заячук Д.М., Лотоцкий В.Б., Старик П.М. Четырехкомпонентные твердые растворы на основе сульфидов и селенидов свинца и олова // Неорганические материалы. - 1985. - №6. - С.910-915.
16. Герасим В.И., Заячук Д.М., Лотоцкий В.Б., Старик П.М. Оптические и динамические свойства твердых растворов селенидов и сульфидов свинца и олова // Неорганические материалы. - 1988. - **24**, №8. - С.1775-1778.
17. Garasim V.I., Zayachuk D.M., Ivanchuk R.D., Lototskii V.B., Starik P.M., Shenderovskii V.A. Peculiarities of Physical Properties of Lead and Tin Selenide Solide Solutions // Phys. Stat. Sol. (a). - 1989. - **111**. - P.K99-102.