

## ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД У ТВЕРДОМУ РОЗЧИНІ $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se$

Акустичним методом у межах 93-293 К досліджено вплив температури на швидкість поширення і затухання ультразвуку у твердому розчині  $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se$ . Отримано фазовий перехід у межах 140-170 К у досліджуваному твердому розчині. Підтверджено його зсувовий механізм.

Influence of temperature on the velocity of spreading and extinction of ultrasound in solid solution  $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se$  was measured by the acoustic method in range 93-293 K. The junction of phase in range 140-170 K was obtained for investigated solid solution. It's shift mechanism was verified.

Унікальний характер зміни ширини забороненої зони  $E_g$  у твердих розчинах  $PbSnSe$ , який зумовлений інверсією зон, дозволяє шляхом підбору складу отримувати напівпровідники з довільним значенням  $E_g$  – від вихідних компонент до напівметалу. Ця особливість і висока рухливість носіїв заряду, а також висока технологічність визначають практичне використання халькогенідів олова-свинцю. У твердих розчинах  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  можна реалізувати магнітно впорядковані стани, що перспективно в плані виготовлення на їх основі оптоелектронних приладів, керованих зовнішнім магнітним полем.

Псевдобінарна система  $PbSe-SnSe$  належить до евтектичного типу з обмеженою розчинністю. Галівано-магнітні і оптичні властивості твердих розчинів системи  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  для  $x \leq 0,45$  мол.% (кубічна фаза) достатньо вивчені в широких межах температур [1]. З іншого боку, дані про вплив температури на їх динамічні характеристики практично відсутні у періодичній літературі.

Нами проведені акустичні дослідження впливу температури на швидкість розповсюдження і затухання ультразвукових коливань у твердому розчині  $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se$  методом відбитого радіоімпульсу із дискретною затримкою в межах 93-293 К [2]. За значеннями швидкості розповсюдження у зразках ультразвукових хвиль розраховані температурні залежності компонент тензора пружних постійних  $C_{ij}(T)$ , які зображені на рис.1.

Привертає увагу те, що залежність від температури усіх трьох величин  $C_{ij}(T)$  – нелінійна із явно вираженими особливостями в межах 140-

160 К. Так, для постійної  $C_{11}$  лінійна залежність спостерігається від кімнатних температур до  $\sim 140$  К, нижче якої значення  $C_{11}$  нелінійно зростають. Відхилення від лінійності цієї константи, яка за своїм змістом є константою повздовжньої жорсткості кристала, складає 0,6 ГПа, що майже на два порядки більше від похибки експерименту (0,5%) в інтервалі 140-180 К. Залежність  $C_{44}(T)$  у межах температур 148-160 К також нелінійна, причому величина зміни  $C_{44}$  в цьому інтервалі досить суттєва і складає 0,26 ГПа.

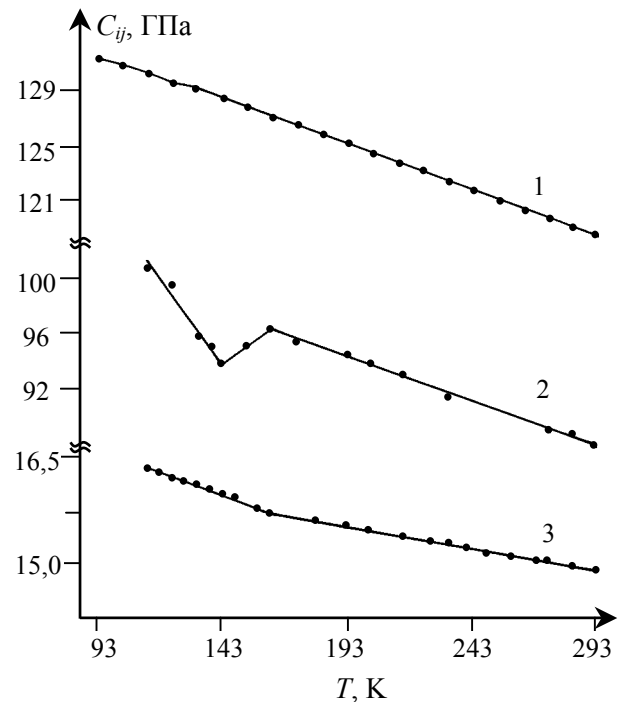


Рис.1. Температурні залежності модулів пружності  $C_{11}$  (1),  $C_{12}$  (2),  $C_{44}$  (3) для кристалів  $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se$ .

Незвичною виявилась температурна залежність константи поперечної протидії  $C_{12}(T)$ . Враховуючи похибку у визначенні  $C_{12}$ , яка складає ~3-5% можна вважати, що в межах 100-140 К і 170-293 К залежність  $C_{12}(T)$  лінійна, але із суттєво різним кутовим нахилом. В області 140-170 К спостерігається аномальна поведінка цього комбінованого модуля – його зростання із підвищенням температури. Така аномалія не суперечить загальним положенням теорії динаміки кристалічних ґраток у напівпровідниках і сегнетоелектриках-напівпровідниках, де при фазових переходах може виникати "м'яка" мода, внаслідок сильних ангармонійних ефектів.

Відомо [1], що система  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  при нормальних умовах не утворює неперервного ряду твердих розчинів. Кристали із вмістом Sn  $x \leq 0,43$  мол.% володіють кубічною, а із  $x > 0,08$  мол.% ромбоєдричною ґраткою. Тому проведений вище аналіз залежностей  $C_{ij}(T)$  вказує на те, що виявлені аномалії можуть бути пов'язані із структурним фазовим переходом у досліджуваному твердому розчині. Беручи до уваги те, що структурні фазові переходи супроводжуються процесами зміни енергії коливань атомів у кристалічній ґратці, нами проведені вимірювання коефіцієнта затухання ультразвуку за методикою загального датчика-перетворювача [2] в межах температур 93-293 К на тих самих зразках, орієнтованих за напрямками [100] і [110], на яких проводились вимірювання швидкості. Температурні залежності декременту затухання  $Q^{-1}(T)$  наведені на рис.2, де в межах 140-170 К існують піки внаслідок поглинання енергії коливань, що незалежно підтверджує структурний фазовий перехід у твердому розчині  $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se$ .

Відомо [3,4], що фазовий перехід із  $\beta$ - фази (кубічна структура типу NaCl) у  $\gamma$ -фазу із ромбоєдричною структурою типу GeS спостерігається у сполуці  $Pb_{0,59}Sn_{0,41}Se$ , де досліджувались температурні залежності питомого опору, постійної Холла, залежність періоду ґратки від тиску. В таких кристалах область існування фазового переходу має межі 150-250 К при нормальному тиску [4]. Фазовий перехід виявлений для тих самих зразків і в умовах гідростатичного стиску до  $P = 0,1-0,5$  ГПа при  $T = 300$  К авторами праці [5], які також дослідили тверді розчини  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  ( $x = 0,41$  мол.%) рентгенографічно. Ними запропонований зсувовий механізм перебудови кристалічної ґратки при переході  $\beta$ -фази у  $\gamma$ -фазу, при

якому період кристалічної ґратки  $a_\gamma$   $\gamma$ -фази приблизно рівний подвоєному періоду  $a_\beta$   $\beta$ -фази ( $a_\gamma \cong 2a_\beta$ ), а період ґратки ромбоєдричної фази  $b_\gamma \cong c_\gamma \cong a_\beta \sqrt{2}$ . Рентгенографічні дослідження твердого розчину  $Pb_{0,59}Sn_{0,41}Se$  проводилися також в роботі [6], де було виявлено фазовий перехід у межах 210-300 К для відпалених і не відпалених зразків. На жаль, в літературі відсутні будь-які дані про вивчення фазових переходів у твердих розчинах  $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se$ .

Порівняння температурних меж існування фазового переходу у твердих розчинах  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  вказує на те, що зменшення вмісту олова суттєво впливає на низькотемпературну нестійкість його кристалічної ґратки, особливо понижуючи верхню температурну межу фазового переходу на 80-120 К в залежності від термообробки зразків.

Проведені нами дослідження також незалежно підтверджують запропонований у [5] зсувний механізм фазового переходу. Дійсно, в області існування фазового переходу у  $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se$  величина макроскопічного модуля зсуву  $G$ , який є оберненою величиною до мікроскопічного модуля поперечного зсуву  $C_{44}$ , різко зростає при пониженні температури, в той час як модуль поздовжньої жорсткості майже не змінюється. Водночас спостерігається різке зростання декременту затухання, що відповідає піку на залежності  $Q_\ell^{-1}(T)$  при розповсюдженні поздовжньої і квазіпоздовжньої мод коливань у напрямку [100] з відповідною поляризацією коливань. У даному випадку вектор поляризації збігається із напрямком зсувових напруг і пружна хвиля ніби стимулює фазовий перехід. Тому інтенсивність поглинання енергії набагато більша, ніж у випадку розповсюдження поперечної моди коливань, де вектор поляризації перпендикулярний до напрямку зсуву, про що й свідчить значно менша висота піка на амплітудній залежності  $Q_\ell^{-1}(T)$ .

Оцінка фактора пружної анізотропії  $\beta$ -фази твердого розчину  $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se$  при температурі 293 К і ромбоєдричної  $\gamma$ -фази при 113 К за співвідношенням  $A = 2C_{22}/(C_{11} - C_{12})$  дає величини 0,95 і 1,1 відповідно, що узгоджується із анізотропією структури. Крім того, беручи до уваги, що фазовий перехід супроводжується значною зміною функції спектрального розподілу частот  $g(\omega)$  внаслідок "розм'якшення" поперечних мод коливань атомів, була проведена оцінка комбінованого

пружного модуля  $C=(C_{11}-C_{12})/2$  як міри нестійкості кристалічної ґратки відносно деформації зсуву. Її величина виявилась 15,5, 16 і 15 для температур 293, 163 і 113 К відповідно. Максимальне значення  $C=16$  відповідає температурі фазового переходу при якій кристалічна ґратка твердого розчину  $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Se$  максимально нестабільна відносно зсувових деформацій, які є причиною виявленого фазового переходу.

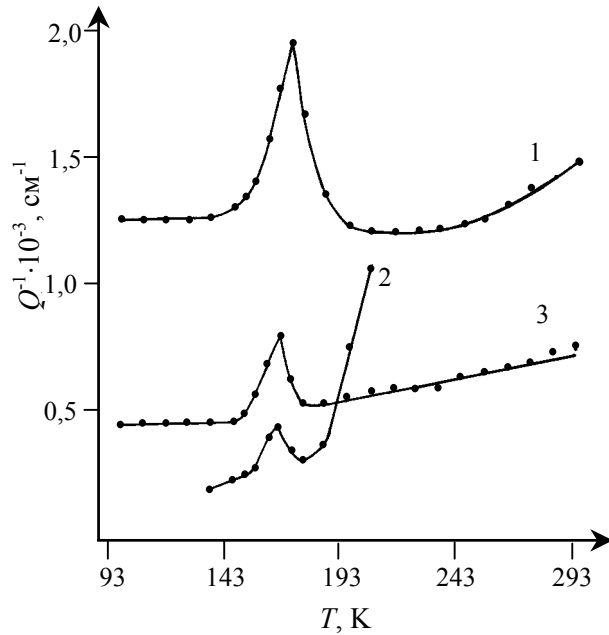


Рис.2. Температурна залежність логарифмічного декременту затухання: квазіповздовжня мода (1), поперечна мода (2), повздовжня мода (3) коливань.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Абрикосов Н.Х и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. - М.: Наука, 1975.
2. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. - М.: Мир 1972.
3. Волков Б.А. и др. Структурный фазовый переход в системе  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  под действием температуры и гидростатического давления // Письма в ЖЭТФ. - 1978. - **27**, вып.7. - С.396-399.
4. Серебранная Н.А., Кабалнина С.С., Кучеренко Н.В. Полиморфизм сплава  $Pb_{0,59}Sn_{0,41}Se$  // ФТТ. - 1980. - **22**, вып.11. - С.3465-3466.
5. Кабалнина С.С., Серебранная Н.А., Верещинин Л.Ф. Фазовый переход в системе  $PbSnSe$  // ФТТ. - 1968. - **10**. - С.733-736.
6. Мисюра Н.В. Магнитные свойства  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  // Тез. докл. XVIII Всесоюзной конференции "Физика магнитных явлений", 20-23 октября 1985. - Донецк, 1985. - С.123-124.