

Неравновесные процессы и сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах $\text{PbGeTe}(\text{Ga})$

Б.А. Акимов¹, В.В. Прядун¹, Л.И. Рябова², Е.И. Слынько³, Д.Р. Хохлов¹,
В.И. Штанов²

¹Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119992, Россия
E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119992, Россия

³Черновицкое отделение института проблем полупроводникового материаловедения
НАН Украины, ул. И. Вильде, 5, г. Черновцы, 274001, Украина

Статья поступила в редакцию 25 мая 2004 г.

Импеданс монокристаллических образцов $\text{PbTe}(\text{Ga})$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ ($0 \leq x \leq 0,095$) исследован в диапазоне частот от 10^2 до 10^6 Гц в интервале температур 4,2–300 К. На температурных зависимостях емкости во всех исследованных образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ наблюдалось два типа особенностей. Это ярко выраженный пик при температуре $T = T_p$, обусловленный диэлектрической аномалией при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, а также характеризующееся сильной частотной зависимостью возрастание емкости в области температур $T < 100$ К. Амплитуда низкотемпературного эффекта монотонно уменьшается с ростом частоты f , и при $f > 10^5$ Гц эффект практически исчезает. Такое поведение емкости при столь низких частотах можно ассоциировать с процессами перезарядки в примесной подсистеме. Экспериментально определенное значение T_p оказалось существенно выше, чем характерные температуры появления долговременных релаксационных процессов, в частности задержанной фотопроводимости. Следовательно, изменение зарядовых состояний в примесной подсистеме не сопровождается диэлектрическими аномалиями кристаллической решетки в целом, и возможная перестройка решетки имеет локальный характер.

Импеданс монокристалічних зразків $\text{PbTe}(\text{Ga})$ та $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ ($0 \leq x \leq 0,095$) досліджено у діапазоні частот від 10^2 до 10^6 Гц в інтервалі температур 4,2–300 К. На температурних залежностях ємності на усіх досліджених зразках $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ спостерігалось два типи особливостей. Це яскраво виражений пік при температурі $T = T_p$, обумовлений діелектричною аномалією при сегнетоелектричному фазовому переході, а також зростання ємності, яке характеризується сильною частотною залежністю в області температур $T < 100$ К. Амплітуда низькотемпературного ефекту монотонно зменшується з ростом частоти f , і при $f > 10^5$ Гц ефект практично зникає. Таку поведінку ємності при настільки низьких частотах можливо асоціювати з процесами перезарядження в домішковій підсистемі. Експериментально визначене значення T_p виявилось істотно вище, ніж характерні температури появи довгочасових релаксаційних процесів, зокрема затриманої фотопровідності. Отже, зміна зарядових станів у домішковій підсистемі не супроводжується діелектричними аномаліями кристалічних ґраток у цілому, і можлива перебудова ґратки має локальний характер.

PACS: 71.55.Ht, 77.80.Bh

Введение

Легирование теллурида свинца галлием позволяет получать кристаллы и эпитаксиальные пленки, в

которых концентрация носителей заряда близка к ее значениям в чистых массивных образцах при низких температурах. Эта возможность обусловлена стабилизацией положения уровня Ферми (УФ)

внутри запрещенной зоны (примерно на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости). Все известные твердые растворы на основе теллурида свинца, в которых удалось наблюдать эффект стабилизации УФ при легировании галлием, также являются полупроводниками. Большая часть теоретических концепций, предложенных для объяснения совокупности свойств легированных галлием кристаллов PbTe, предполагает наличие электрон-решеточной корреляции, проявление которой обусловлено локальной перестройкой ближайшего кристаллического окружения примесного центра при изменении его зарядового состояния. Корреляционные процессы обуславливают переменную валентность галлия в матрице PbTe, формирование системы примесных уровней, расположенных как внутри щели (основное состояние), так и в зоне проводимости (метастабильное состояние примеси), наличие долговременных релаксационных процессов, в частности задержанной фотопроводимости, при температурах $T < T_C \sim 80$ К. Наряду с представлениями о локальной перестройке кристаллической решетки, для объяснения этих свойств рассматривалась и концепция сегнетоэлектрического фазового перехода при $T = T_C$ [1].

Прямая экспериментальная информация о поведении диэлектрической проницаемости и наличии фазового перехода может быть получена при исследовании температурных зависимостей активной и реактивной составляющих полного импеданса. Поскольку в широком температурном интервале образцы твердых растворов на основе теллурида свинца, легированного галлием, достаточно высокоомные, измерения реактивной составляющей импеданса можно проводить непосредственно на однородно легированных кристаллах, без специально приготовленного *p-n* перехода. В качестве объектов исследования выбраны монокристаллические образцы $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$, электрофизические и фотоэлектрические характеристики которых подробно исследованы в работах [2–6]. Температура фазового перехода в нелегированных образцах $Pb_{1-x}Ge_xTe$ хорошо известна [7,8].

Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ ($0 < x < 0,095$) получены сублимацией из паровой фазы. 1,5 мол.% GaTe введено непосредственно в ростовую шихту. Состав образцов определен методом рентгеновской дифракции. Значения постоянной кристаллической решетки приведены в таблице. Образцы, предназначенные для измерения импеданса, имели форму прямоугольных пластин площадью $\sim 4 \times 4$ мм и толщиной ~ 1 мм. Поверхность пластин покрывали

сплавом 95%In+4%Ag+1%Au. Измерения проводили в камере, экранирующей образцы от фоновой подсветки, на мостах переменного тока Е7-12 и МІТ 9216А на частотах f от 10^2 до 10^6 Гц в температурном интервале 4,2–300 К. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ измерены на постоянном токе в условиях экранирования и при подсветке источниками ИК-излучения на образцах размером $1 \times 1 \times 5$ мм.

Таблица

Характеристики исследованных образцов.*

<i>N</i>	<i>a</i> , Å	<i>x</i>	<i>T_p</i> , К (лит)	<i>T_p</i> , К (экс)	<i>E_g(T_p)</i> , мэВ	<i>E_A</i> , мэВ	<i>T_{сар}</i> , К
1	6,4642	0	—	—	190 ($T \rightarrow 0$)	55	—
2	6,4426	0,046	136	140	265	75	70
2	6,4260	0,080	196	165	297	140	90
4	6,4196	0,095	224	190	313	150	100

* Постоянная решетки a , Å = 6,4642 – 0,47018 x ; ширина запрещенной зоны $E_g(T_p)$, мэВ = 190 + 0,55 T_p [7,8].

Экспериментальные результаты

Типичный вид температурных зависимостей удельного сопротивления ρ образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ при измерении на постоянном токе в условиях экранирования и при подсветке светодиодом с длиной волны $\lambda = 1$ мкм показан на рис. 1 для образцов с $x = 0,046$; 0,08. Подобные зависимости наблюдались ранее для твердых растворов различного состава [2–6]. Характерной особенностью, отличающей зависимости $\rho(T)$ для $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ от таковых для PbTe(Ga), является наличие максимума и па-

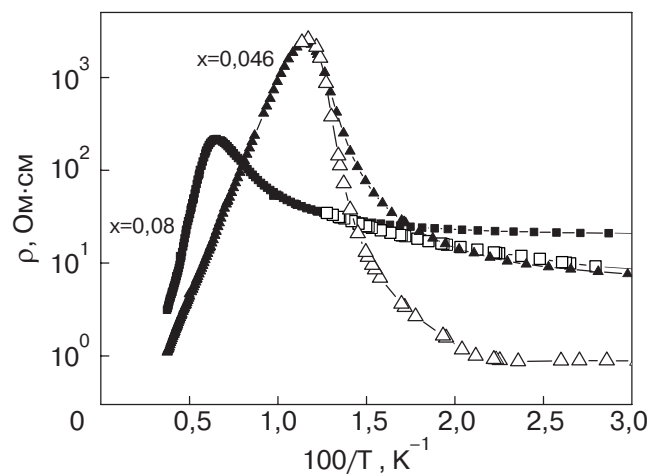


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$, измеренные в условиях экранирования (\blacktriangle , \blacksquare) и при подсветке светодиодом с длиной волны $\lambda = 1$ мкм (\triangle , \square).

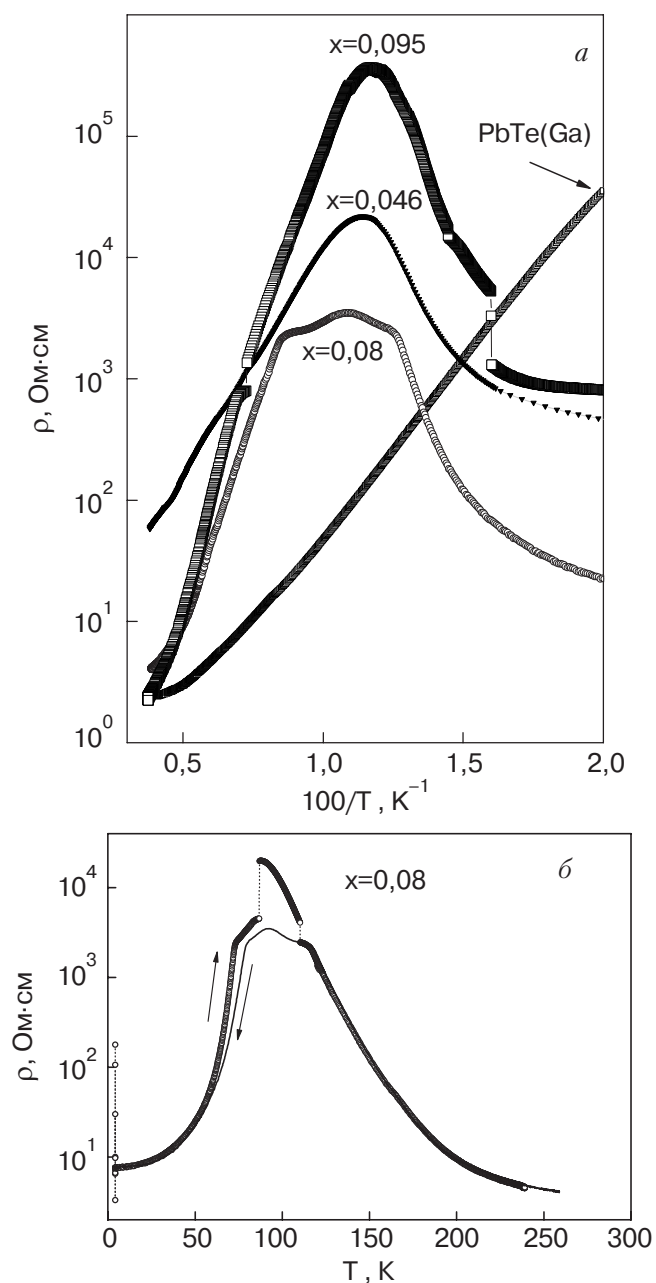


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$, приготовленных для измерения импеданса, в условиях экранирования (а) и образца $Pb_{0,92}Ge_{0,08}Te(Ga)$ при охлаждении (линия) и последующем нагреве (точки) (б).

дающего участка при понижении температуры даже в условиях экранирования. В теллуриде свинца с галлием $\rho(T)$ монотонно увеличивается вплоть до самых низких температур эксперимента. Задержанная фотопроводимость наблюдается при $T < T_C \sim 80$ К, причем T_C не зависит от состава твердого раствора x . В работах [2,4–6] отмечена корреляция температуры T_m , соответствующей максимуму на зависимостях $\rho(T)$, полученных в условиях

экранирования, с составом твердого раствора x . Это позволило допустить, что указанный максимум обусловлен фазовым переходом [4–6], температура которого примерно на 80 К смещена вниз по температурной шкале из-за присутствия легирующей примеси. Однако возможность столь существенного изменения температуры фазового перехода при весьма незначительном содержании примеси вызвала справедливые сомнения [2,3].

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельного сопротивления ρ , измеренные на постоянном токе, для образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$, предназначенных для измерения импеданса, т.е. имеющих конфигурацию для измерения емкости: большую площадь пластин и сравнительно небольшое расстояние между ними. Как видно на рис. 2, а, явной корреляции между T_m и составом образцов x не наблюдается. Более того, при циклировании процесса нагрев–охлаждение в области максимума на зависимостях $\rho(T)$ видны неустойчивости и невоспроизводимость данных при низких температурах (рис. 2, б).

В области высоких температур на кривых $\rho(T)$ для всех исследованных образцов наблюдается участок, отвечающий активационному характеру проводимости. Энергии активации E_A , рассчитанные с помощью соотношения $\rho \propto \exp(E_A/kT)$, приведены в таблице. Следует отметить, что значения энергии активации, полученные ранее [2–6], практически не отличаются от данных настоящей работы и не зависят от формы и размеров образца.

На частотах менее 10^5 Гц реальная часть импеданса Z' практически совпадает с ρ . При частоте 10^6 Гц в области максимума величина Z' оказывается несколько ниже.

Пример температурных зависимостей емкости C , типичный для всех исследованных образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ ($x > 0$) при измерениях на разных частотах, показан на рис. 3 для образца с $x = 0,095$. Поскольку исследованные кристаллы не являются полностью изолирующими, особенно в области высоких температур, при обработке экспериментальных данных емкость кристаллов рассчитывалась из значений реальной Z' и мнимой Z'' частей импеданса в приближении эквивалентной схемы параллельной R – C цепочки. Как видно на рис. 3, при $T = T_p$ на зависимостях $C(T)$ отчетливо наблюдается пик, положение которого практически не зависит от частоты.

Значения температур фазового перехода для нелегированных кристаллов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ по литературным данным (T_p лит.) и T_p , соответствующие экспериментальным данным настоящей работы, приведены в таблице. Температура, при которой на зависимостях $C(T)$ наблюдается пик, несколько

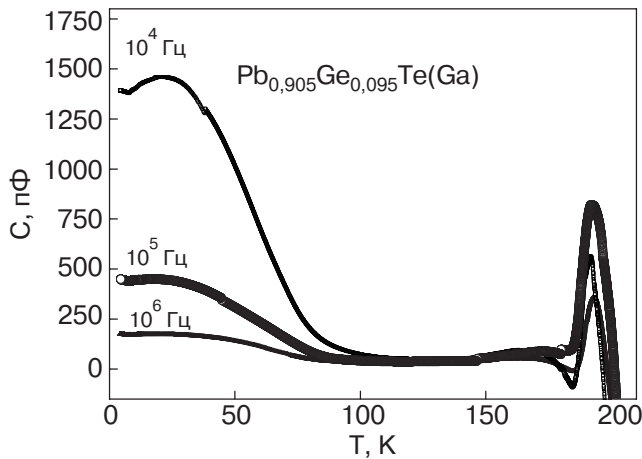


Рис. 3. Типичный вид температурных зависимостей емкости C образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$, измеренных при различных частотах f .

ниже температуры перехода из кубической в ромбоэдрическую фазу для нелегированного сплава того же состава, но существенно выше температур максимума на зависимостях $\rho(T)$. Следует отметить, что понижение температуры фазового перехода на вполне сопоставимую с данными настоящей работы величину было обнаружено и при легировании сплавов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ индием [8]. Важно, что пик на зависимостях $C(T)$ достаточно острый, что указывает на хорошую однородность образцов по составу.

В области температур $T < T_{cap}$ (T_{cap} — температура, при которой появляются низкочастотные аномалии) обнаружена сильная частотная зависимость емкости. При низких частотах ($f \sim 10^3$ Гц) наблюдается резкое, практически скачкообразное, возрастание емкости почти на порядок величины. С ростом f амплитуда скачка уменьшается, и при $f = 10^5$ Гц зависимость $C(T)$ становится достаточно гладкой. В области температур $T < 70$ К емкость монокристаллов $PbTe(Ga)$ практически не зависит ни от температуры, ни от частоты f . На рис. 4 приведены температурные зависимости отношения C/C_0 для образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ разного состава (C_0 — геометрическая емкость, определенная как отношение площади контактов образца к расстоянию между ними). Если положить, что образец представляет собой плоский конденсатор, то величина C/C_0 соответствует диэлектрической проницаемости ϵ . Для всех исследованных образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ в температурном интервале $T_{cap} < T < T_p$ независимо от f и при $4,2 \text{ K} < T < T_p$ при $f > 10^5$ Гц $\epsilon \sim 1300$.

Дополнительный вклад в емкость, наблюдаемый в $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ в низкочастотном диапазоне при $T < T_{cap}$, нельзя связать с процессами, обусловленными поляризацией или резонансными эффектами собственно кристаллической решетки. Характерные

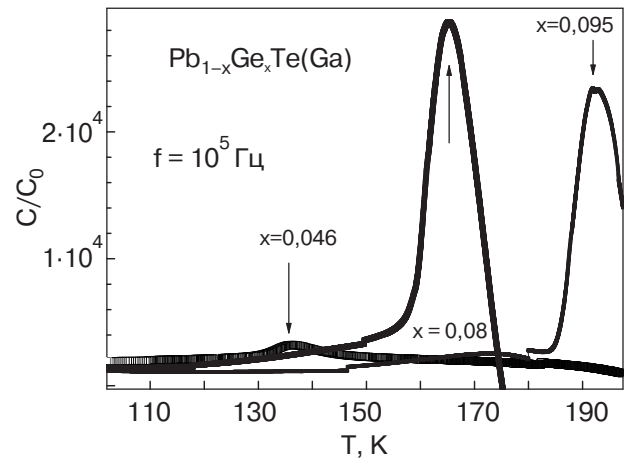


Рис. 4. Температурные зависимости относительной емкости C/C_0 (C_0 — геометрическая емкость) образцов $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ разного состава при частоте $f = 10^5$ Гц.

частоты подобных эффектов на много порядков превышают 10^6 Гц. Наиболее вероятной причиной увеличения емкости могут быть процессы, связанные с перезарядкой примесных центров. Аналогичный эффект в том же частотном диапазоне ранее наблюдался в гетеропереходах германиево-кремниевых диодов и объяснялся как вклад в емкость гетероперехода от перезарядки граничных состояний [9].

Заключение

В настоящей работе экспериментально установлено, что температура фазового перехода T_p в $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$ существенно выше, чем характерные температуры появления задержанной фотопроводимости T_C (~ 80 К), температуры перегиба на зависимости $\rho(T)$ и температуры появления низкочастотных аномалий T_{cap} на температурных зависимостях емкости. Полученные данные показывают, что процессы, связанные с перезарядкой примесей, характеризуются лишь локальной перестройкой решетки, не сопровождаемой частотно-независимыми диэлектрическими аномалиями, наблюдаемыми при переходах в сегнетофазу.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ N 04-02-16397, N 02-02-17057 и ИНТАС N 2001-0184.

1. Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, *УФН* **172**, 875 (2002).
2. Б.А. Акимов, А.В. Албул, И.И. Иванчик, Л.И. Рябова, Е.И. Слынько, Д.Р. Хохлов, *ФТП* **27**, 355 (1993).
3. Б.А. Акимов, В.В. Прядун, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, *ФТП* **38**, 293 (2004).

4. E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, L.A. Skipetrova, V.V. Belousov, and A.M. Musaitin, *J. Cryst. Growth* **210**, 292 (2000).
5. E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, V.V. Belousov, L.A. Skipetrova, and E.I. Slynko, *Phys. Status Solidi* **B221**, 549 (2000).
6. E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, O.S. Volkova, E.I. Slynko, and A.M. Musaitin, *Material Sci. Eng.* **B91–92**, 416 (2002).
7. S. Nishi, H. Kawamura, and K. Murase, *Phys. Status Solidi* **B97**, 581 (1980).
8. А.И. Лебедев, Х.А. Абдуллин, *ФТП* **18**, 624 (1984).
9. J.P. Donnelly and A.G. Milnes, *IEEE Trans. on Electron. Devices* ED-14, 63 (1967).

Nonequilibrium processes and ferroelectric phase transition in PbGeTe(Ga)

B.A. Akimov, V.V. Pryadun, L.I. Ryabova,
E.I. Slynko, D.R. Khokhlov, and V.I. Shtanov

The impedance of PbTe(Ga) and
Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga) single crystals ($0 \leq x \leq 0.095$)

is studied in a 10^2 – 10^6 Hz frequency at temperatures varied from 4.2 to 300 K. The temperature dependences of capacitance for the Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga) samples display two peculiarities. These are a pronounced maximum at $T = T_p$ responsible for by the dielectric anomaly at the ferroelectric phase transition and an increase in capacitance at $T < 100$ K which shows a strong frequency dependence. The low-temperature effect amplitude decreases monotonously with increasing frequency, f , and at $f > 10^5$ Hz the effect almost disappears. The contribution to the capacitance at such low frequencies may be associated with the recharging in the impurity subsystem. The experimental value of T_p turned out to be much higher than the characteristic temperatures of the onset of long-term relaxation processes, in particular, the delayed photo-conductivity. Hence, the change of the charge states in the impurity subsystem is not followed by the dielectric anomalies of the whole crystal lattice, and the rearrangement of the lattice is local.