

О СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА  
В  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$

С. П. Гряшечкина, С. В. Моховец, А. П. Шотов

УДК 537.311.33

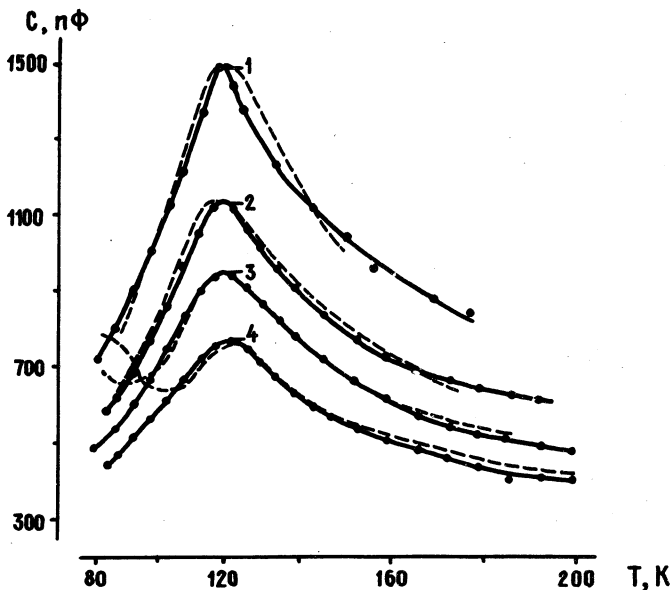
Из измерений емкости р-п перехода получена зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, которая указывает на сегнетоэлектрическую природу фазового перехода в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ .

Многие бинарные соединения типа  $\text{AlV}_2\text{VI}$  и их твердые растворы при изменении температуры претерпевают структурный фазовый переход, который сопровождается изменением фононного спектра. Фазовые переходы изучались в  $\text{SnTe}$  и  $\text{GeTe}$ , а также в твердых растворах  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  методами рентгеноструктурного анализа, по рассеянию нейтронов, комбинационному рассеянию света, а также при измерениях электропроводности и эффекта Холла. Идеальный фазовый переход от кубической к ромбоэдрической структуре решетки интересен тем, что он является переходом из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние /1/ и сопровождается резким изменением диэлектрической проницаемости.

Настоящая работа посвящена изучению диэлектрической проницаемости в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  в области температуры фазового перехода. Исследовались составы с относительно малым содержанием Ge ( $x = 0,03 - 0,05$ ), для которых, как было установлено в результате рентгеновских измерений, фазовый переход происходит в области температур  $70 - 150^\circ\text{K}$ . Следует отметить, что в этом материале наблюдался температурный максимум емкости, который авторы работы /2/ связывали с фазовым переходом. Поскольку из-за большой проводимости кристаллов непосредственные измерения диэлектрической проницаемости на однородных кристаллах затруднены, то закономерности изменения диэлектрической проницаемости с температурой были получены из измерений на р-п переходах. Такие переходы создава-

лись на основе кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  р-типа, полученных путем кристаллизации из паровой фазы при температуре  $300^\circ\text{C}$ .

Для получения зависимости емкости от температуры и смещения р-п перехода была разработана схема, позволяющая проводить из-



Р и с. 1. Зависимость емкости от температуры при смещениях на р-п переходе: 0,0 В (1), -0,1 В (2), -0,2 В (3), -0,35 В (4) на частотах 25 кГц (пунктирные кривые) и 465 кГц (сплошные кривые)

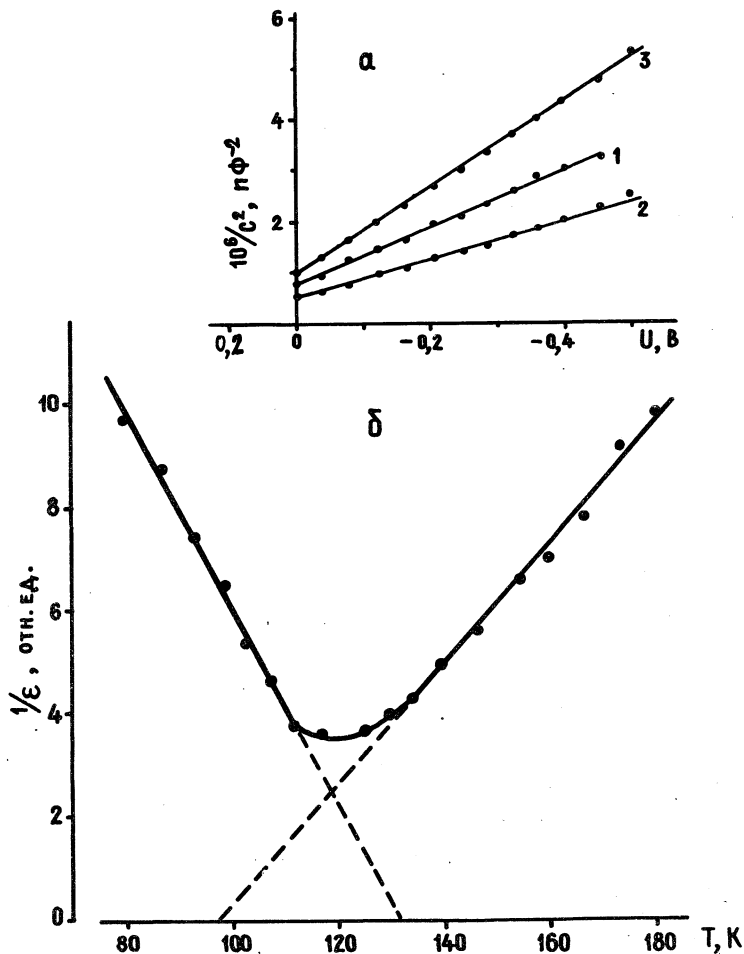
мерения дифференциальной проводимости и емкости даже на образцах с относительно высокой проводимостью ( $1/\omega CR = 60$ ) и автоматически записывать эти величины на двухкоординатном самописце до частот 100 кГц.

На рис. 1 показаны кривые зависимости емкости р-п перехода от температуры для четырех значений смещения при частотах измерительного сигнала 25 и 465 кГц. Измерения при частоте 25 кГц показывают, что при нулевом смещении (кривая 1) наблюдается един-

ственный максимум емкости при  $T \approx 115^{\circ}\text{K}$ . С ростом отрицательного смещения (кривые 2,3,4) емкость уменьшается. Однако при низких температурах наблюдается некоторое увеличение емкости. Изучение вольт-амперных характеристик позволило установить корреляцию между возрастанием тока и увеличением емкости при низких температурах. По-видимому, наблюдающаяся при низких температурах дополнительная емкость является диффузионной, так как ее величина резко уменьшается с ростом частоты. При частотах  $> 100$  кГц эта емкость становится пренебрежимо малой. Действительно, из измерений, проведенных на частоте 465 кГц, следует (штрих-пунктирные кривые), что во всей области температур наблюдается уменьшение емкости с ростом отрицательного смещения. Следует отметить, что величина и положение максимума емкости при  $T \approx 115^{\circ}\text{K}$  в пределах точности эксперимента не зависели от частоты при изменении частот от 7 кГц до 3 МГц. Подробные измерения показали, что кроме малой ( $\pm 5^{\circ}\text{K}$ ) области температур вблизи максимума емкости, при всех температурах наблюдаемая зависимость емкости от смещения описывается выражением  $1/C^2 \sim (U_K - U)$ , что характерно для резкого р-п перехода. Действительно, в резком р-п, переходе выражение для емкости имеет вид:  $C = S [\epsilon \epsilon N / 8\pi (U_K - U)]^{1/2}$ , где  $N = N_D N_A / (N_D + N_A)$ .

Здесь  $N_D$  и  $N_A$  - концентрация ионизированных доноров и акцепторов в п- и р-областях соответственно,  $e$  - заряд электрона,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость,  $S$  - площадь образца. Из этого выражения следует, что наклон на графиках зависимости квадрата обратной величины емкости от смещения определяет величину  $1/6N$ . Результаты измерения зависимости емкости от смещения при трех значениях температуры представлены на рис. 2а. Видно, что наклон прямой, определяющей зависимость  $C^{-2}$  от  $U_K - U$ , сначала уменьшается с ростом температуры, а затем возрастает, то есть величина  $1/\epsilon N$  проходит через максимум.

Из работ по изучению гальваномагнитных эффектов в  $\text{GeTe}$  /3/,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  /4/,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  /5/ в области температур, включающих точку фазового перехода, следует, что при фазовом переходе не происходит изменения концентрации носителей. Поэтому следует считать, что зависимость  $1/\epsilon N$  от  $T$  определяется зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры.



Р и с. 2. а) Зависимость обратного квадрата емкости от смещения при  $f = 465$  кГц и температурах: 1 - 100°C, 2 - 127°C, 3 - 163°C. б) Зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости от температуры

На рис. 2б показана зависимость  $1/\epsilon$  в относительных единицах от температуры. Из рисунка видно, что величина  $1/\epsilon$  имеет минимум при температуре, близкой к той, при которой наблюдается максимум емкости (см. рис. 1). Кривую зависимости  $1/\epsilon$  от  $T$  можно представить двумя наклонами, как показано на рис. 2б. При этом, соотношение наклонов равно 1:1,8, что близко к величине 1:2, характерной для сегнетоэлектрического перехода 2-го рода [6]. Зависимость подобного рода диэлектрической проницаемости от температуры для классического сегнетоэлектрика  $\text{BaTiO}_3$  наблюдалась ранее Б. М. Вулом [7].

Как видно из рис. 2б, температура, соответствующая максимуму  $1/\epsilon$ , не совпадает с температурой Кюри-Вейсса (точка пересечения высокотемпературной прямой с осью температур  $T_{\text{К-В}} \approx 100^\circ\text{K}$ ). Такой сдвиг температуры фазового перехода связан с влиянием сильного поля p-n перехода, так как известно, что постоянное электрическое поле смещает точку фазового перехода к большим температурам.

Линейная зависимость  $\epsilon^{-2}$  от  $U_{\text{к}}$  -  $U$  указывает на то, что при изменении электрического поля в p-n переходе (в 1,5 - 2 раза) изменение диэлектрической проницаемости мало. Однако при температурах, очень близких к температуре фазового перехода, где влияние поля на величину диэлектрической проницаемости должно быть максимальным [8], мы наблюдали более сильную зависимость  $\epsilon$  от  $U$ .

Таким образом, в результате настоящей работы получена зависимость  $1/\epsilon$  от температуры, которая доказывает, что наблюдающийся в данном материале фазовый переход имеет сегнетоэлектрическую природу. Наряду с этим, вблизи температуры фазового перехода нами наблюдалось существенное изменение спектра фотопроводимости и вольт-амперных характеристик p-n переходов. Результаты будут опубликованы.

В заключение авторы выражают благодарность Б. М. Вулу за интерес к работе и ценные замечания, Б. Д. Копыловскому за помощь в создании схемы для автоматической записи, Л. М. Новак за помощь в изготовлении образцов.

Поступила в редакцию  
10 марта 1977 г.

## Л и т е р а т у р а

1. G. Lucovsky, R. M. Martin, E. Burstein, J. Nonmetals, 1, 137 (1973).
2. G. A. Antcliffe, R. T. Bate, D. D. Buss, Solid State Commun., 12, 1003 (1973).
3. Б. Ф. Грузинов, П. П. Константинов, Б. Я. Мойжес, Д. И. Равич, Л. М. Сысоева, ФТП, 10, 495 (1976).
4. T. Shimada, K. L. I. Kobayashi, Y. Kato, Y. Katayama, K. P. Komatsubara, Proc. 13th Intern. Conf. Phys. of Semiconductors, edit. F. G. Fumi, Italy, Tipografia Marves, Rome, 1976, p. 314.
5. K. Murase, S. Sugai, S. Takaoka, S. Katayama, Proc. 13th Intern. Conf. Phys. Semiconductors, edit. F. G. Fumi, Italy, Tipografia Marves, Rome, 1976, p. 305.
6. В. Л. Гинзбург, УФН, 38, 490 (1949).
7. Б. М. Вул, Электричество, 3, 12 (1946).
8. S. Triebwasser, IBM Journ. Res. Developm., 2, 212 (1958).