



UDC 541.136

SOME FEATURES OF THE ABSORPTION SPECTRA OF $Pb_{1-x}Ge_xTe$ CRYSTALS IN THE VICINITY OF THE PHASE TRANSITION

ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІВ

$Pb_{1-x}Ge_xTe$ В ОКОЛІ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ

Luchytskyi R.M./ Лучицький Р.М.*c.ph-m.s., as.prof. / к.ф.-м.н., доц.***Vakalyuk V.M. / Вакалюк В.М.***c.ph-m.s., as.prof. / к.ф.-м.н., доц.*

ORCID: 00009-0005-1405-3124

Mateik G.D./ Матеїк Г.Д.*c.ph-m.s., as.prof. / к.ф.-м.н., доц.**Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,**Ivano-Frankivsk, Karpatska, 15, 76019*

Анотація. В статті приведені результати експериментального дослідження спектрів власного оптичного поглинання кристалами $Pb_{1-x}Ge_xTe$ для різних температур (77 – 450 K). Особливу увагу автори звернули на спектри власного поглинання в околі фазового переходу (ФП). Вперше проведено дослідження температурної залежності спектрів пропускання для фіксованої довжини хвилі ($\lambda = 4.77$ мкм; $x = 0.045$) у вузькому інтервалі температур, який містить ФП. Встановлено, що температурний інтервал переходу кристалу із парафазу в сегнетофазу, і навпаки, дорівнює приблизно 1,5 K.

Ключові слова: сегнетоелектрики, параелектрики, край власного поглинання, фазовий перехід, електрон-фононна взаємодія.

Вступ.

Дослідження температурних залежностей краю власного поглинання дозволило виявити в сегнетофазі аномальне низькотемпературне віяло прямих поглинання в півлогаритмічних координатах, напрямлене вправо-вверх, на відміну від стандартного для напівпровідників групи $A^{IV}B^{VI}$ в парафазі віяла прямих $lg(h\nu)$ вліво-вниз, поведінка яких описується правилом Урбаха.

Отримано емпіричну формулу, яка пов'язує аномальне значення параметра σ , відповідального за електрон-фононну взаємодію та формування краю основного поглинання, із температурою ФП.

Основний текст.

Наявність фазового переходу (ФП) у вузькозонних сполуках групи $A^{IV}B^{VI}$ викликає велике зацікавлення у дослідників як фундаментальної, так прикладної науки. Адже в околі структурного ФП, коли кристалічна ґратка стає рихлою і



лабільною, властивості кристалів нелінійні і екстремальні, тому тут і ховаються різні нові ефекти.

Вивчення спектрів власного оптичного поглинання для різних температур, а, особливо, в околі ФП, дозволяє, по - перше: виявити характер міжзонних переходів, уточнити зонну структуру кристалів в обох фазах і визначити її можливу зміну під час ФП. По - друге: досліджуючи край власного поглинання, можна виявити можливу аномалію ширини забороненої зони (а отже і вид ФП), а по його довгохвильовій ділянці – зміни у фононному спектрі кристалу під час ФП. Це і є той спектр завдань, дослідити які на прикладі твердих розчинів $Pb_{1-x}Ge_xTe$ і покликана дана робота.

Більшість дослідників вважають, що ФП в цих кристалах є ФП другого роду [1- 5]. Особливо інтенсивно досліджувались: поведінка м'якої ТО-моди в околі ФП за допомогою спектрів раманівського розсіяння [9]; вплив концентрації носіїв заряду, складу, температурної залежності ємності і магнітного поля на температуру переходу [2, 4]. Тверді розчини $Pb_{1-x}Ge_xTe$, як правило, мають високу концентрацію носіїв заряду, а значить і високе значення коефіцієнта поглинання. Тому спектри поглинання в околі ФП відносно мало досліджені. Нами проведені такі дослідження на зразках з малим вмістом Ge ($0.03 \leq x \leq 0.10$), в яких концентрація носіїв складала не більше як $(1 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Досліджуючи край основного поглинання, зіткнулись із труднощами отримання значень коефіцієнта власного поглинання, оскільки спектри зразків $PbGeTe$ в сегнетофазі і парафазі суттєво відрізняються (рис. 1).

Для $T < T_c$ в інтервалі $0.14 \text{ eV} < h\nu < E_g$ спостерігається додаткове поглинання. Така зміна форми довгохвильової ділянки спектру свідчить про можливу перебудову електронного спектру кристалу в сегнетофазі. Це може бути зумовлене розщепленням чотирьох еквівалентних в парафазі еліпсоїдів, які стають неідентичними [5], або ж присутністю неконтрольованих домішок, неоднорідністю фізичного стану (виникнення додаткових напруг, границь зерен, флуктуацій складу твердих розчинів) – ці та інші фактори є причиною розмитого, а не точкового ФП.

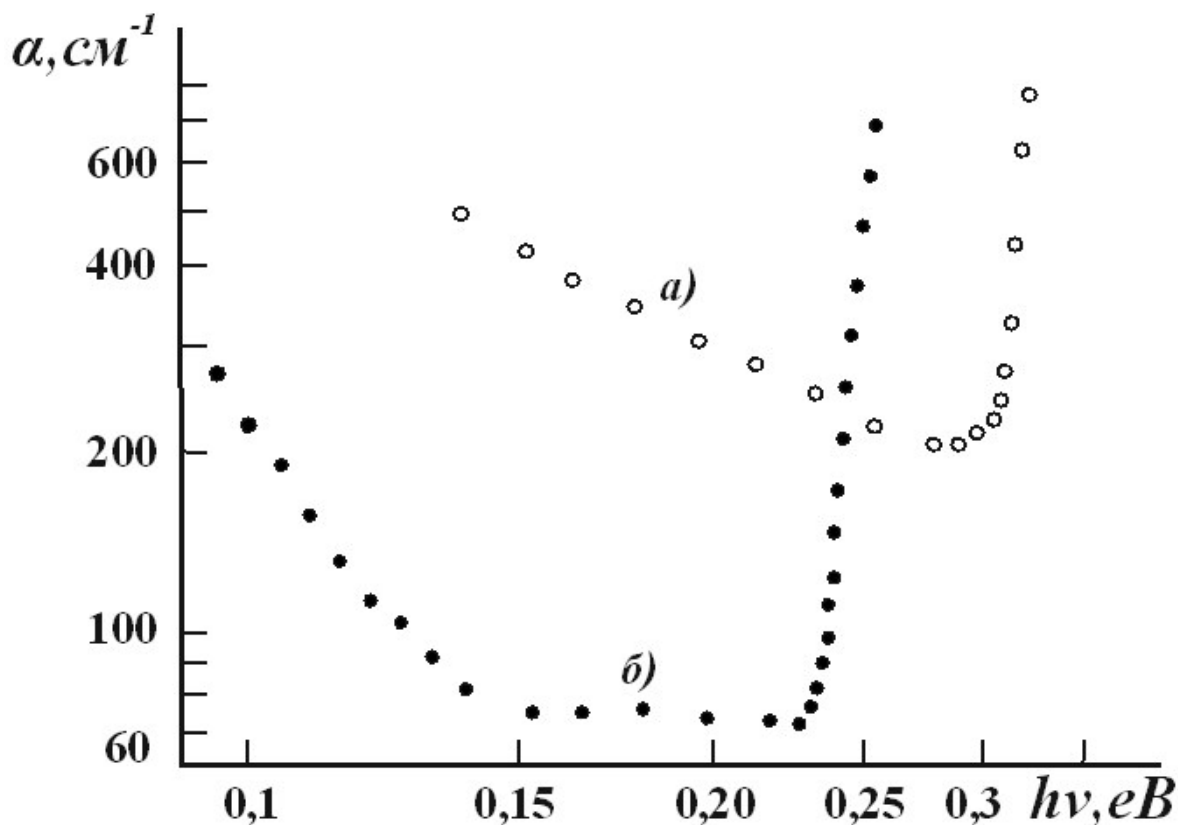


Рисунок 1 – Спектри поглинання кристалів PbGeTe в: а) парафазі та б) сегнетофазі за температури 300 K і 77 K, відповідно.

Напевно, подібна ситуація і в нашому випадку. Але щоб розмежувати додаткове довгохвильове поглинання з краєм основного поглинання в сегнетофазі, ми провели дослідження температурної залежності спектрів пропускання для фіксованої довжини хвилі ($\lambda = 4,77$ мкм; $x = 0,045$) у вузькому інтервалі температур, який містить ФП (рис. 2). Причому записування спектрів проводилось як в режимі «нагрівання» (рис. 2а), так і в режимі «охолодження» (рис. 2б). Швидкість запису спектрів пропускання дорівнювала 10 K за 10 хв, що відповідало точності значення інтенсивності пропускання світла кристалами 4,5 %. Як бачимо на рисунку 2 на обох спектрах пропускання видно приблизно однакові «провали» - збільшення поглинання в процесі перебудови кристалічної ґратки, які зміщені один відносно іншого на 4 K. Це можна трактувати, як експериментальне підтвердження того, що перехід із сегнетофазі в парафазу, швидше за все, не є «дзеркальним» і симетричним.

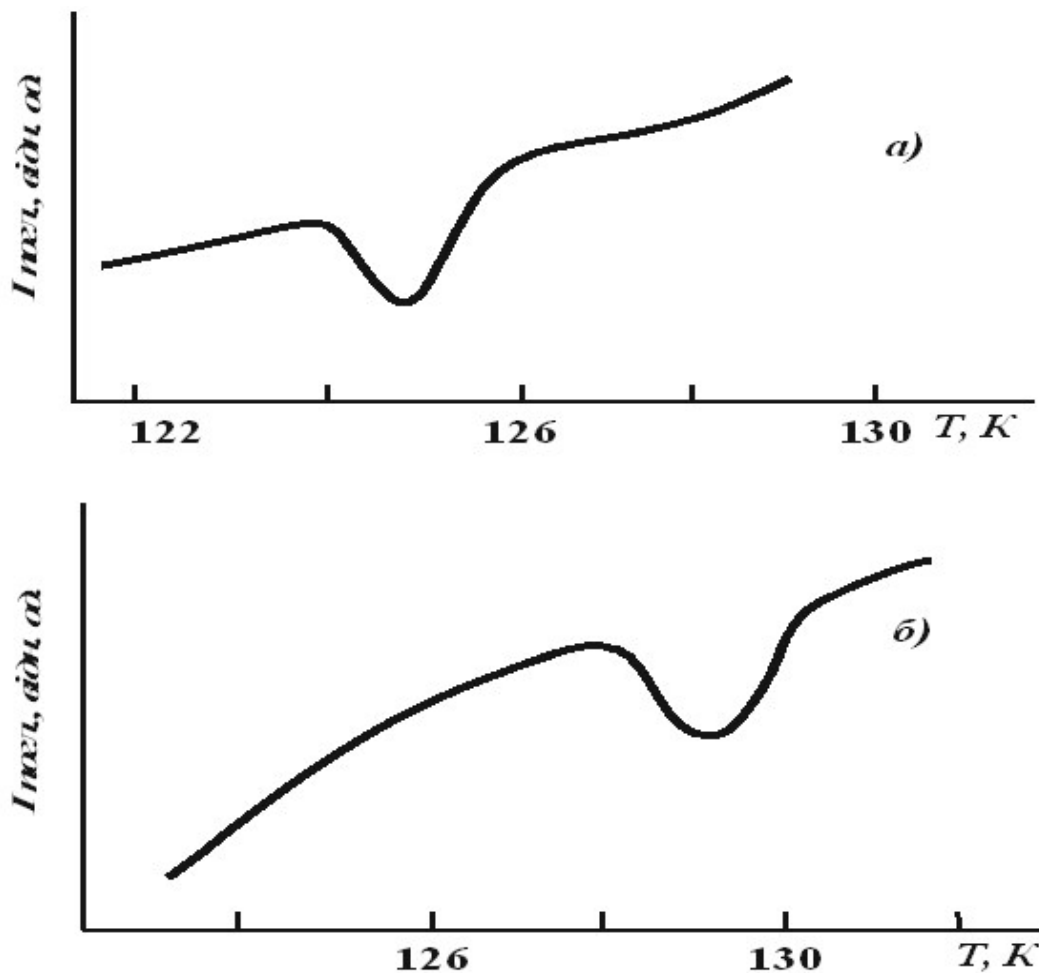


Рисунок 2 – Спектри пропускання для фіксованої довжини хвилі ($\lambda = 4.77$ мкм; $x = 0.045$) у вузькому інтервалі температур, який містить ФП.

Для отримання більш повної інформації ми побудували графіки швидкості зміни пропускання з температурою (рис.3). Резонансний, аномальний характер спектрів швидкості зміни пропускання з температурою свідчить, на нашу думку, про зміну механізму поглинання кристалом фотонів у вузькому околі температури (біля 1.5 - 2 K) до і після T_c .

На температурних залежностях краю власного поглинання також виявлені аномалії. В околі температур, близьких до T_c , край поглинання стає нехарактерним – більш вертикальним як в сегнето-, так і парафазі (рис.4). Окрім того, в сегнетофазі нахил краю аномально зростає з наближенням до T_c , однак форма краю залишається експоненційною. В результаті цього появляється низькотемпературне, тобто в сегнетофазі, віяло прямих поглинання, напрямлене вправо-вверх, на відміну від стандартного для



напівпровідників групи $A^{IV}B^{VI}$ в парафазі віяла прямих $lg(h\nu)$ вліво-вниз, поведінка яких описується правилом Урбаха.

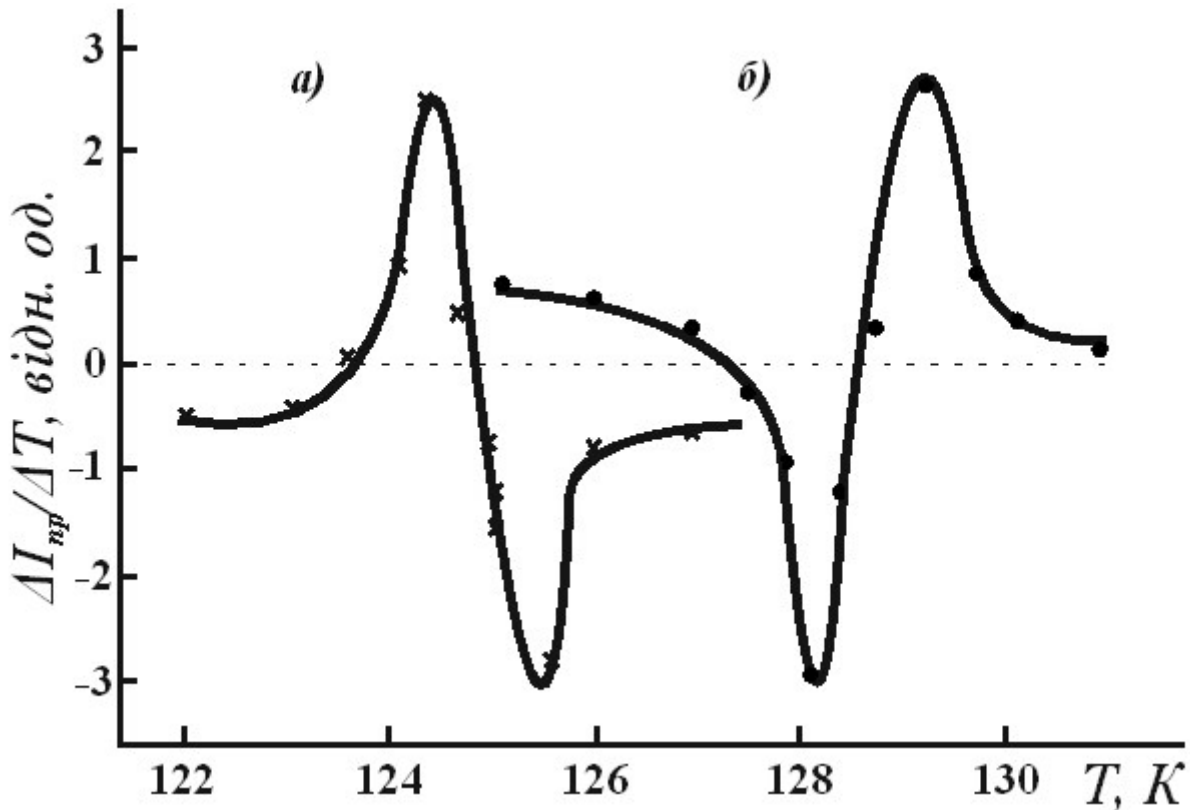


Рисунок 3 – Швидкість зміни пропускання з температурою:

а) охолодження; б) нагрівання.

Оскільки криві пропускання (рис. 2 і 3) отримані для фотонів з енергією $h\nu = 0.26 \text{ eV}$, тобто в області крайового поглинання, то і аналізувати їх потрібно разом із аналізом поведінки краю поглинання для різних температур і фаз. На жаль, для вузькозонних напівпровідників немає такого як у [6] для широкозонних напівпровідників феноменологічного аналізу експоненційного краю поглинання в сегнетофазі. Відповідальним за форму хвоста поглинання в сегнетоелектриках типу зміщення може бути виникнення нерегулярного поля, яке приводить до залежності положення країв енергетичних зон цих кристалів від параметра порядку вектора електричної поляризації P . Теплові флуктуації P приводять до викривлення країв зон і, відповідно, до вказаних вище оптичних явищ, оскільки в околі T_c флуктуації поляризації максимально великі і їх роль у формуванні краю оптичного поглинання може бути домінуючою.

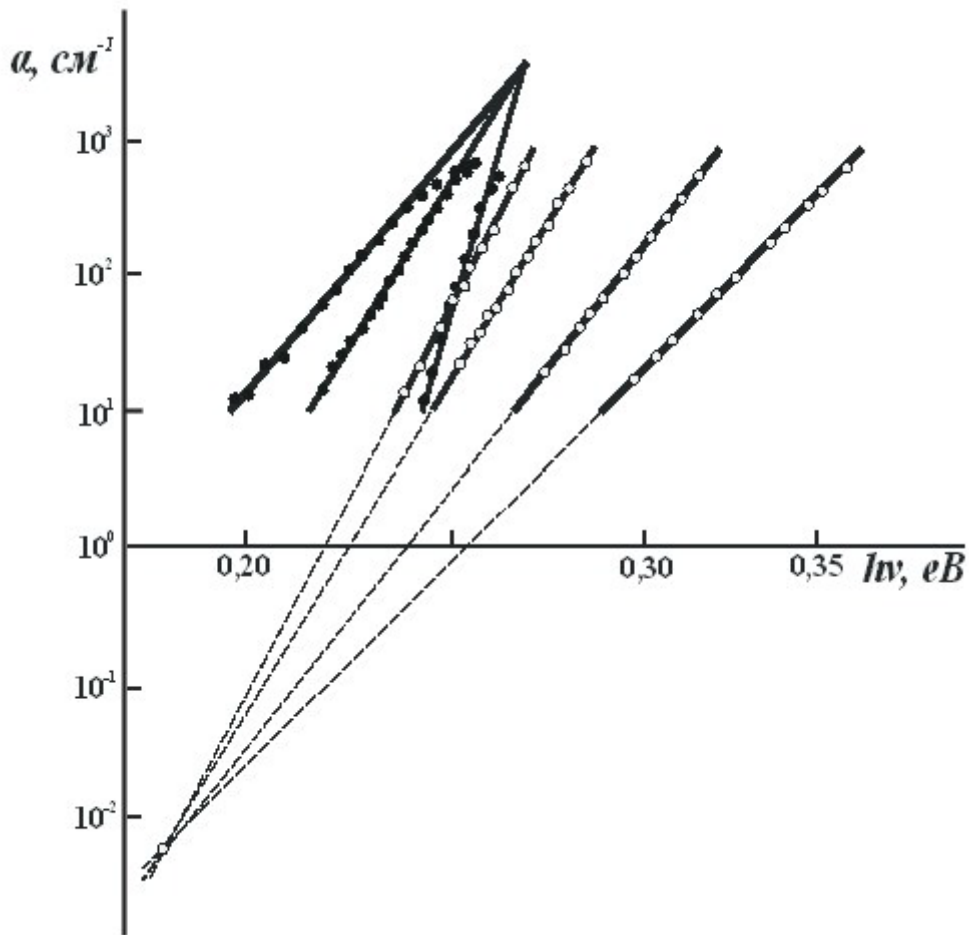


Рисунок 4 – Температурна залежність краю власного поглинання для $x = 0.045$ (• - сегнетофаза; ° - парафаза).

Тоді залежність коефіцієнта поглинання в сегнетофазі за умови $h\nu < E_g$ має вигляд експоненти, тобто близька до урбахівського вигляду [7]:

$$\alpha(h\nu) \sim \sigma_0^{1/2} \left(\frac{\sigma_0}{E_{g(P_s)} - h\nu} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{E_{g(P_s)} - h\nu}{\sigma_0}\right], \tag{1}$$

де $\sigma_0(T) \sim T^{1/3}$. Для фазових переходів другого роду:

$$E \sim (T_c - T)^{-1} \quad \text{і} \quad P_s \sim (T_c - T)^{1/2}. \tag{2}$$

І все ж наведеними міркуваннями не можна однозначно пояснити аномальне зміщення краю поглинання $PbGeTe$ в довгохвильовий бік з пониженням температури і одночасним зменшенням його нахилу в сегнетофазі. Тим більше, що згідно із експериментальними результатами [8,9], ширина забороненої зони в сегнетофазі повинна зростати з пониженням температури. Звідси можна зробити висновок, що в результаті фазового переходу змінилась природа електрон-фононного формування крайового поглинання і що криві ізопоглинання (рис. 5)



для $\alpha = 500 \text{ см}^{-1}$ в сегнетофазі вже не будуть відображати залежність $E_g(T)$, як це має місце в парафазі.

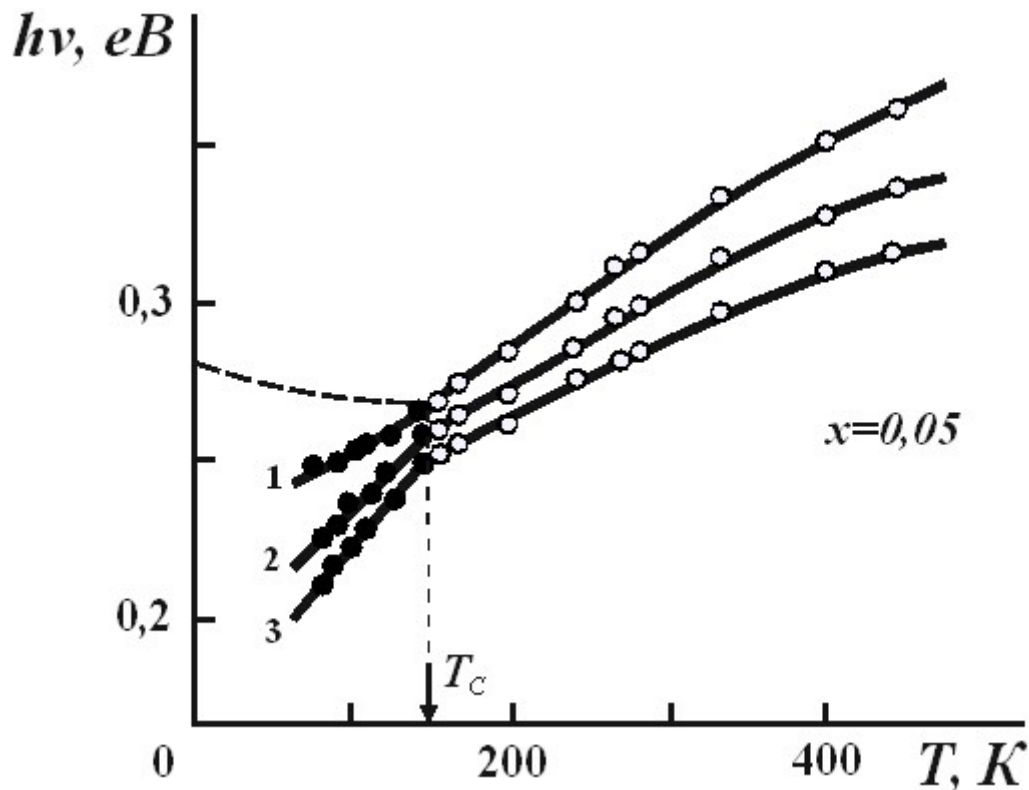


Рисунок 5 – Криві ізопоглинання для $\alpha = 500 \text{ см}^{-1}$ – крива 1; $\alpha = 300 \text{ см}^{-1}$ – крива 2 і $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$ – крива 3 (• - сегнетофаза; ° - парафаза).

Для більш детального дослідження цього явища ми проаналізували можливу зміну електронного спектру в результаті фазового переходу. При цьому в ромбоєдричній фазі виникає додаткова, залежна від температури, поправка до забороненої зони, яка зростає в міру віддалення від точки переходу і може бути пояснена зміною розподілу валентних електронів в кристалах PbGeTe, яка виникає в результаті сильної міжзонної взаємодії [4]. Гібридизація $c - i v$ - зон приводить до нового електронного спектру.

Для фазового переходу другого роду параметр порядку:

$$\varphi = D_{\perp} \langle \delta \cdot r \rangle / a, \quad (3)$$

де D_{\perp} – деформаційний потенціал для поперечних оптичних фононів; $\langle \delta \cdot r \rangle$ – зміщення підґраток, Його можна подати у вигляді [10]:

$$\varphi = C_1/C_2 (T_c - T)^{1/2}. \quad (4)$$



Тут C_1 і C_2 – коефіцієнти для розкладу вільної енергії за Ландау. Тоді переформатоване значення ширини забороненої зони в сегнетофазі буде мати вигляд:

$$E_g^2(T) = E_{go}^2(T) - C_1/C_2(T_c - T) = E_{go}^2(T) + A(T_c - T). \quad (5)$$

Постійна A визначалась із експериментальних даних [9] і дорівнює $A = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ eV}^2/\text{K}$. Штриховими лініями на рисунку 5 наведені результати розрахунків залежності $E_g(T)$ для $T < T_c$. Для $T > T_c$ залежність $E_g(T)$ практично співпадає з кривими 1.

Температура структурного фазового переходу зразків $PbGeTe$ визначалась за допомогою зломів кривих ізопоглинання (рис. 5). Для кращої точності і надійності будувалось кілька таких кривих для різних значень α . Таким чином це другий (і більш точний) метод індикації температури фазового переходу за допомогою оптичних спектрів поглинання. Перший – по формі спектрів поглинання, тобто за наявності чи відсутності характерного довгохвильового поглинання (рис. 1).

Але найбільш наглядну картину зміни оптичних властивостей кристалів $Pb_{1-x}Ge_xTe$ в результаті фазового переходу дають температурні залежності параметра $\sigma(T)$ який характеризує зміну нахилу краю поглинання з температурою (рис. 6). Експериментальні результати вказують на те, що залежність $\sigma(T)$ за наявності ФП має явно резонансний характер. Такий характер поведінки залежності $\sigma(T)$, тобто збільшення нахилу краю з наближенням до критичної температури T_c , вперше спостерігається в монокристалах, які зазнають ФП типу зміщення [1].

Пояснити цей факт може вібронна теорія сегнетоелектриків. У ряді робіт [3,5,11,12] показано, що деякі параметри кристалів, від яких залежать їх оптичні властивості ($E, P, h\nu_{\text{то}} \dots$), в околиці ФП різко змінюють характер своєї залежності від температури. На нашу думку, особливу увагу необхідно звернути на зміну вектора поляризації (формула 2) і частоту м'якого ТО-фонона [4,8].

Аномалія $\sigma(T)$ може бути обумовлена в однаковій мірі як зміною величини електрон-фононної взаємодії через параметр σ_0 , так і зміною фонона, зв'язаного



з електроном в околі ФП. І в одному, і в другому випадках треба знати, з якими фононами переважно взаємодіють електрони, формуючи довгохвильовий хвіст поглинання.

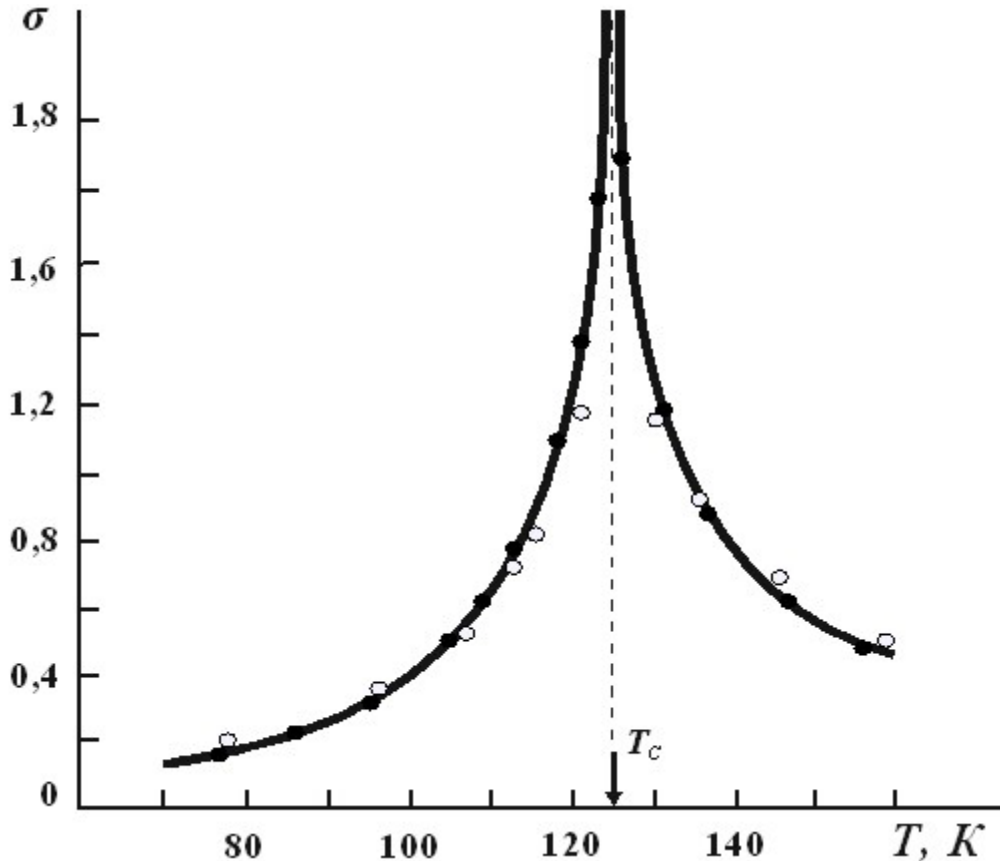


Рисунок 6 – Температурна залежність параметра $\sigma(T)$

Як показали наші дослідження речовин, близьких до $PbGeTe$, але в яких немає ФП, енергія експериментально знайдених значень ефективних фононів близька до енергій поздовжніх оптичних фононів. Але у випадку з $PbGeTe$ здається логічним припустити, що поруч з LO-фононами у формуванні краю поглинання беруть участь і TO-фонони в міру наближення до T_c . Це відбувається в силу наступних причин. Оскільки енергія TO-фононів зменшується за умови $T \rightarrow T_c$, то буде рости їх кількість, а значить різко зросте ймовірність взаємодії електронів з TO-фононами. Тоді, із врахуванням закону «двійки», отримаємо:

$$v_{TO}^c = [2C(T_c - T)]^{1/2} \quad \text{і} \quad v_{TO}^n = [C(T - T_c)]^{1/2} \quad (6)$$

Використання цих формул показало, що розрахована залежність $\sigma(T)$ має



різкий пік в околі ФП і якісно описує експериментальну залежність $\sigma(T)$, особливо в сегнетофазі і вузькій ділянці температур, яка прилягає до T_c . А це, на нашу думку, свідчить про правочинність використання співвідношень (2) і (6) для пояснення експериментальних результатів.

Нами отримана емпірична формула, яка пов'язує значення параметра σ з температурою ФП T_c в інтервалі температур від 77 і до 450 K:

$$\sigma(T) = CT \cdot (|T_c - T|)^{-1/2}. \quad (7)$$

При цьому ми врахували встановлений обернено пропорціональний зв'язок параметра σ і енергії м'якого ТО-фонона. Дане співвідношення дуже гарно описує експериментальні результати, особливо у сегнетофазі. Потрібно звернути увагу на деяке «відставання» експериментальних значень σ від розрахованих в околі піка. Це можна зрозуміти і, напевно, потрібно було б очікувати, оскільки деяке збільшення коефіцієнта поглинання в інтервалі температур, близьких до T_c (рис. 6), свідчать про наявність в цій ділянці температур деяких додаткових механізмів поглинання, наприклад, флуктуації поляризації [7], або ж інші фактори, які впливають на розмитість ФП [3,9]. В нашому випадку експериментальні результати зміщені «вниз» від розрахункових, що, можливо, вказує на наявність деякого спільного для різних ФП механізмів, наприклад, флуктуацій параметра порядку [6].

Справедливість і межі застосування даного співвідношення (7) перевірялась і визначалась нами співставленням розрахункових (криві лінії) і експериментальних (крапки) значень енергії переходів для зразка з $x = 0.05$ (рис. 6). Розрахунок проводився за допомогою виразу (8) з використанням отриманих значень $h\nu_o^c$, α_o^c , $h\nu_o^n$, α_o^n :

$$\alpha (h\nu^i(T)) = (kT \ln(\alpha / \alpha_o^i) / \sigma(T)) + h\nu_o^i, \quad i = c, n. \quad (8)$$

Результати розрахунків вказують на те, що для сегнетофазі співвідношення (7) цілком застосовне. А для парафазі за умови $T > T_c$ краще використовувати «класичне» співвідношення (8). Те, що використання (7) дозволило узгодити експериментальні результати і розрахункові значення для залежностей $h\nu(T)$ та $\sigma(T)$ в сегнетофазі, свідчить про те, що довгохвильовий край поглинання



формується взаємодією електронів з м'якими ТО-фононами, хоча і не можна заперечувати долі вкладу супутнього механізму – величиною поляризації ґратки, значення якої має таку ж залежність від температури (2), як і енергія ТО-фонона (6).

Висновки.

Згідно теорії Гінзбурга-Андерсона-Кокрена (ГАК) виникнення спонтанної поляризації пов'язане з проблемою динаміки ґратки, яка приводить до «розм'якшення» активного оптичного поперечного коливання, що отримало безпосереднє підтвердження в результаті експериментального вивчення фононних спектрів ряду сегнетоелектриків типу зміщення методами інфрачервоної спектроскопії, комбінаційного розсіяння світла і непружного розсіяння теплових нейтронів, які виявили «м'які» ТО коливання ґратки в цих кристалах [3,6,9].

Експериментальні дослідження свідчать про те, що під час сегнетоелектричних ФП істотно заторкується і електронна підсистема, що знайшло своє відображення в експериментальних спектрах поглинання.

Література:

1. Лучицкий Р.М., Старик П.М. Экспериментальные особенности краевого поглощения кристаллов при фазовом переходе. // ФТТ, 1982, Т.24, №7, С.2213-2215.
2. Акимов Б.А., Прядун В.В., Рябова П.И., Слинько Е.И., Хохлов Д.Р., Штанов В.И. Неравновесные процессы и сегнето-электрический фазовый переход в кристаллах $Pb_{1-x}Ge_xTe(Ga)$. // Физика низких температур, 2004, Т.30, №11, С.1209-1213.
3. Квятковский О.Е. Теория спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках типа смещения. // ФТТ, 1996, Т.38, №3. - С.728 -740
4. Anteliff G.A., Bate R.T., Buss D.D. On the ferroelectric nature of the cubic – rhombohedral phase transition in $Pb_{1-x}Ge_xTe$. // Sol. State Commun., 1973, V.13, № 7, P.1003-1006.



5. Kawamura H. Electron-phonon interaction induced phase transition in IV-VI compounds. // In: Proc. 3rd Int. Conf. Phys. Narrow-Gap Semicond. Warszawa, 1978, P. 7-24.

6. Заметин В.И., Якубовский М.А., Рабкин Л.М. Аномалия края поглощения при фазовых переходах. // ФТТ, 1979, Т.21, №2, С.491-496.

7. Бурцев Е.В. Флуктуации поляризации и правило Урбаха в одноосных сегнетоэлектриках. // Оптика и спектроскопия. 1980, Т.48, № 1, С.80-84.

8. Гришечкина С.П., Жоховец С.В., Шотов А.П. Влияние ФП на ширину запрещенной зоны в $Pb_{1-x}Ge_xTe$. // Краткие сообщ. по физике, 1978, № 9, С. 36-42.

9. Murase K., Sugai S., Higuchi T., Takaoka S., Fukunada T. and Kawamura H. Band-gap and phase transformation in IV-VI semiconductor // In: Proc. 14th Int. Conf. Phys. of Semicond. Edinburgh, 1978, P. 437-440.

10. Natori A. Displacive phase transition in narrow-gap semiconductors. – J. Phys. Soc. Japan, 1976, V. 40, № 1, P. 163-171.

11. Гришечкина С.П., Жоховец С.В., Копиловский Б.Д. Шотов А.П. Влияние сегнетоэлектрического ФП на электрические характеристики р-п перехода в $Pb_{1-x}Ge_xTe$. // ФТП, 1978, Т.12, № 6, С. 1132-1137.

12. Hohnke D.K., Holloway H., Kaiser S. Phase relations and transformations in the system $PbTe-GeTe$. // J. Phys. Cem. Solids, 1972, V.33, № 11, P. 2053-2062.

Abstract. *The article presents the results of an experimental study of the intrinsic optical absorption spectra of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ crystals for different temperatures (77 – 450 K). The authors paid special attention to the intrinsic absorption spectra in the vicinity of the phase transition (PhT). For the first time, a study of the temperature dependence of the transmission spectra for a fixed wavelength ($\lambda = 4.77 \mu\text{m}$; $x = 0.045$) in a narrow temperature range containing the PhT was carried out. It was determined that the temperature range of the crystal transition from the paraphase to the ferrophase, and vice versa, is approximately 1.5 K.*

Key words: *ferroelectrics, paraelectrics, intrinsic absorption edge, phase transition, electron-phonon interaction.*