АКАДЕМИЯ НАУК СССР

KABA-SS68-0135

DEC 17 1968

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

ТОМ 10

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА"
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Ленинград 1968

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ IV—VI ГРУПП ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

С. С. Кабалкина, Н. Р. Серебряная и *Л. Ф. Верещагин*

Проведено подробное рентгенографическое исследование изменения с давлением параметров и объемов элементарных ячеек PbTe, SnTe и трех сплавов SnTe—GeTe.

Все эти соединения при высоком давлении испытывают $\beta \rightleftarrows \gamma$ фазовый переход с изменением структуры из типа NaCl в тип GeS.

Показано, что при $\beta \rightleftarrows \gamma$ переходе существует двухфазная область, интервал давлений которой совпадает с интервалом давления возрастания электросопротивления, сопровождающим $\beta \rightleftarrows \gamma$ переход.

Приводится диаграмма состояния системы GeTe—SnTe при комнатной температуре и высоком давлении. Предлагается следующая последовательность структурных изменений при фазовых переходах в соединениях IV—VI групп с повышением давления: структура A7 → структура NaCl → структура GeS.

Впервые фазовые переходы в соединениях PbS, PbSe, PbTe были обнаружены Бриджменом [1, 2] при высоком давлении и комнатной температуре с помощью объемного метода.

Позднее [3, 4] было показано, что переходы в PbS, PbSe, PbTe сопровождаются скачкообразным возрастанием электросопротивления на несколько порядков, переход растянут на 20—25 кбар. Аналогичный характер зависимости R от p установлен и для SnTe [5], в интервале давлений 18—30 кбар его электросопротивление возрастает на $\sim 360\%$.

В той же работе [5] доказано рентгенографически, что аномалия в поведении $R=f(p)$ является следствием фазового перехода первого рода с изменением структуры SnTe из типа NaCl в тип GeS.[1]

Принимая во внимание, что при обычных условиях PbS, PbSe, PbTe, SnTe имеют структуру NaCl и одинаковый характер изменения электросопротивления с давлением в области фазового перехода, естественно предположить, что фазы высокого давления этих соединений изоструктурны.

Хорошо известно [8, 9], что сплавы системы SnTe—GeTe, содержащие более 65% SnTe, при обычных условиях имеют структуру типа NaCl. По-видимому, такие сплавы при высоком давлении претерпевают фазовый переход первого рода, характерный для халькогенидов свинца и теллурида олова.

Чтобы проверить это предположение, мы измерили электросопротивление трех сплавов SnTe—GeTe [2] и «чистого» SnTe в условиях высокого давления до 100 кбар. Исходные параметры этих сплавов (табл. 1) получены на фильтрованном медном излучении в камере РКУ-114, в качестве внутреннего стандарта использовался хлористый натрий.

Исследование было выполнено в камере, градуировка которой по давлению проводилась по скачкам электросопротивления Bi, Tl, Ba [10]; в качестве среды, передающей давление, применялось хлористое серебро.

---

[1] Ввиду того что ранее [6, 7] фазовый переход в GeTe и сплавах GeTe—SnTe из структуры A7 в структуру NaCl был обозначен как $\alpha \rightleftarrows \beta$ фазовый переход, фазы соединений IV—VI со структурой GeS мы называем γ-фазами.

[2] Сплавы приготовлялись сплавлением SnTe (содержание теллура 50.4 ат. %) и GeTe (содержание теллура 50.6 ат. %). Авторы выражают благодарность С. И. Новиковой и Л. Е. Шелимовой за представление образцов сплавов.

Таблица 1

Исходные параметры сплавов SnTe—GeTe и SnTe

Состав сплавов	Параметры элементарной ячейки a, Å
«Чистый» SnTe	6.315±0.005
97 мол. % SnTe+ 3 мол. % GeTe . .	6.31±0.006
80 мол. % SnTe+20 мол. % GeTe . .	6.249±0.008
65 мол. % SnTe+35 мол. % GeTe . .	6.182±0.003

Образцы для измерения сопротивления [3] состояли из плотно запрессованных в хлористое серебро нескольких кристаллических обломков сплава; начальный размер образца: диаметр 0.25, высота 3 мм. На рис. 1 представлены зависимости сопротивления для трех сплавов и «чистого» SnTe (табл. 1), которые указывают на существование в них того же $\beta \rightleftarrows \gamma$ фазового перехода, что и в халькогенидах свинца. Действительно, электросопротивление исследуемых сплавов резко возрастает, область перехода растянута на 15—20 кбар. Давление перехода зависит от состава сплавов: с увеличением содержания GeTe оно возрастает.

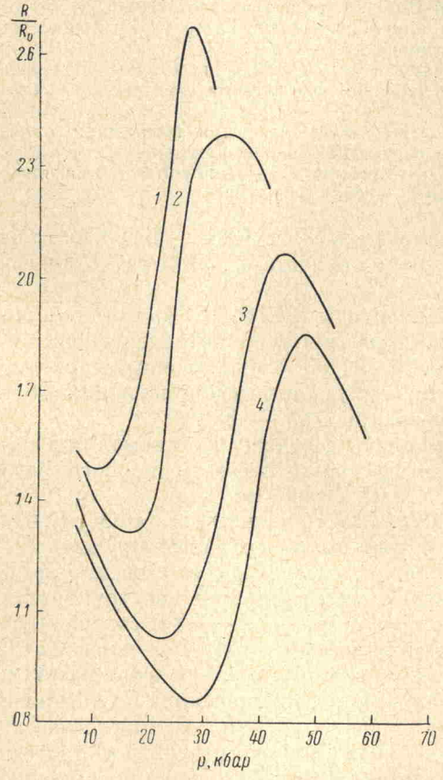

Рис. 1. Зависимость электросопротивления от давления для SnTe (*1*) и сплавов SnTe—GeTe (*2*—*4*).

2 — 97 мол. % SnTe+3 мол. % GeTe, *3* — 80 мол. % SnTe+20 мол. % GeTe, *4* — 65 мол. % SnTe+ + 35 мол. % GeTe.

Рентгенографическое исследование влияния высокого давления до 100 кбар при комнатной температуре на структуру SnTe, трех сплавов SnTe—GeTe (табл. 1) и PbTe было выполнено в рентгеновской камере высокого давления [11]. Съемка проводилась на молибденовом излучении. Образцы представляли собой смесь исследуемого вещества с аморфным бором и хлористым натрием; бор добавлялся для уменьшения поглощения, хлористый натрий — для оценки давления рентгенографическим методом по сжимаемости [12].

Полученные при высоком давлении рентгенограммы подтвердили наличие фазового превращения для выбранных нами объектов. Тщательный анализ рентгенографических данных для SnTe показал, что, по-видимому, фаза высокого давления действительно кристаллизуется в структурном типе GeS [13], как это было указано ранее в работе [5].

На основе той же структуры удалось успешно проиндицировать рентгенограммы фаз высокого давления для сплавов SnTe—GeTe (табл. 1) и

[3] Авторы искренне благодарны М. Ф. Качану за помощь в проведении измерений электросопротивлений сплавов.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния фазы высокого давления теллурида свинца при p=75 кбар. Структура типа GeS, пространственная группа *Pnma* (a=11.91 Å, b=4.20 Å, c=4.51 Å, $\rho_{рентг.}$=9.88 г/см^3)

$d_{набл.}$, Å	$d_{выч.}$, Å	hkl	$I_{набл.}$	$I_{выч.}$
3.59	3.59	201	Слабая	24
3.32	3.43	210	Очень слабая	9
3.12	3.08	011	Слабая	32
2.98	2.98	301	Средне-сильная	1
	2.97	400		54
	2.98	111		100
2.72	2.73	211	Очень слабая	0.2
2.42	2.43	311	Сильная	42
	2.42	410		12
2.21	2.25	002	Слабо-средняя	7
	2.21	102		17
2.11	2.14	411	Средне-сильная	26
	2.10	020		32
	2.11	501		11
1.98	1.98	220	Средне-сильная, широкая	1
	1.98	600		1
	1.96	302		16
	1.96	112		17
1.86	1.88	121	Слабо-средняя широкая	2
	1.88	212		19
	1.88	511		34
	1.81	221		12
1.73	1.72	321	Слабо-средняя	1
	1.72	420		36
1.65	1.68	412	Слабая	4
	1.64	502		6
1.54	1.54	022	Очень слабая	7
	1.52	122		15
	1.52	512		19
1.39	1.39	131	Слабо-средняя широкая	18
	1.40	303		8
	1.36	422		8

PbTe. В табл. 2 приведены рентгенографические данные, характеризующие фазу высокого давления PbTe при 75 кбар. Интенсивности отражений (hkl) вычислены в предположении, что атомы Pb и Te занимают положения атомов Sn и S в структуре SnS [13].

При изучении рентгенограмм, полученных при высоком давлении, обнаружена двухфазная область в PbTe, SnTe и сплавах SnTe—GeTe. Возникновение новой фазы со структурой GeS отмечалось по появлению линии (400), (111) и заметному усилению β_{220} старой фазы; с увеличением давления эти линии усиливались, возникали новые линии γ-фазы, линии β-фазы постепенно ослаблялись и исчезали. Как и следовало ожидать, рентгенографический интервал давления двухфазной области соответствует области возрастания электросопротивления, сопровождающего фазовый переход для всех выбранных нами объектов (табл. 3).

Результаты подробного рентгенографического исследования при высоком давлении до 100 кбар позволили проследить изменение параметров и объема элементарной ячейки с давлением для PbTe, SnTe и трех сплавов SnTe—GeTe.

Таблица 3

Границы двухфазной области, полученные рентгенографически и по измерению электросопротивления

Вещество	Двухфазная область по рентгенографическим данным, кбар	Скачок объема ΔV, %	Интервал давлений возрастания электросопротивления, кбар
PbTe	50—80	5.2	49—78 [3,4]
SnTe	10—30	2.5	10—28
97 мол. % SnTe + 3 мол. % GeTe	17—36	2.6	17—34
80 мол. % SnTe + 20 мол. % GeTe	28—46	3.3	22—44
65 мол. % SnTe + 35 мол. % GeTe	36—54	3.1	28—48

На рис. 2, 3 четко видно скачкообразное уменьшение объема ячейки для всех выбранных объектов. Для PbTe наши результаты $V(p)$ и скачок объема в точке перехода согласуются с данными Бриджмена [1, 2] в пределах ошибок опыта (рис. 2, *а*).

Можно показать, что существуют простые соотношения между параметрами элементарных ячеек в структурах NaCl и GeS (установка *Pnma*)

$$a_{\text{ромб.}} = 2a_{\text{куб.}} - \Delta_1,$$

$$b_{\text{ромб.}} = \frac{a_{\text{куб.}}}{\sqrt{2}} - \Delta_2,$$

$$c_{\text{ромб.}} = \frac{a_{\text{куб.}}}{\sqrt{2}} + \Delta_3.$$

Чтобы проследить за искажением кубической ячейки при $\beta \rightleftarrows \gamma$ переходе, были построены зависимости параметров ячейки обеих фаз от давления; в соответствии с приведенными выше соотношениями в качестве осей кубической ячейки фазы низкого давления были выбраны ребро и диагонали грани куба. На рис. 2, *б* и 3 показано, что при фазовом переходе в SnTe и сплавах SnTe—GeTe *a* сокращается, *c* увеличивается и только *b* почти не меняется с давлением. Для теллурида свинца ромбиче-

Таблица 4

Параметры элементарных ячеек соединений со структурой типа GeS (установка *Pnma*)

Соединения IV—VI групп	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	Давление *p*, кбар
GeS	10.42	3.64	4.29 [13]	—
GeSe	10.79	3.82	4.38 [13]	—
SnS	11.18	3.98	4.33 [13]	—
SnSe	11.57	4.19	4.46 [13]	—
SnTe	11.93	4.39	4.51	17
97 мол. % SnTe + 3 мол. % GeTe	11.90	4.39	4.49	24
80 мол. % SnTe + 20 мол. % GeTe	11.65	4.30	4.42	36
65 мол. % SnTe + 35 мол. % GeTe	11.53	4.29	4.36	37
PbS	11.28	4.02	4.29	24.7 *
PbSe	11.58	4.08	4.36	44 *
PbTe	11.91	4.20	4.51	75

Примечание. Звездочкой отмечены значения параметров для PbS и PbSe, вычисленные при давлениях $\beta \rightleftarrows \gamma$ переходов, указанных Бриджменом [1,2].

ское искажение ячейки значительно больше: оси a и b уменьшаются, а ось c увеличивается (рис. 2, *а*).

Учитывая высказанное выше предположение об изоструктурности фаз высокого давления халькогенидов свинца, можно предсказать величину элементарных ячеек для фаз высокого давления PbS и PbSe. Кроме полученных результатов об изменении с давлением параметров элементарной ячейки исследуемых веществ, для оценки параметров были использованы данные Бриджмена [1, 2] для сжимаемости и найденные им скачки объемов. Параметры элементарных ячеек известных к настоящему времени соединений со структурой GeS, включая PbS и PbSe, приведены в табл. 4.

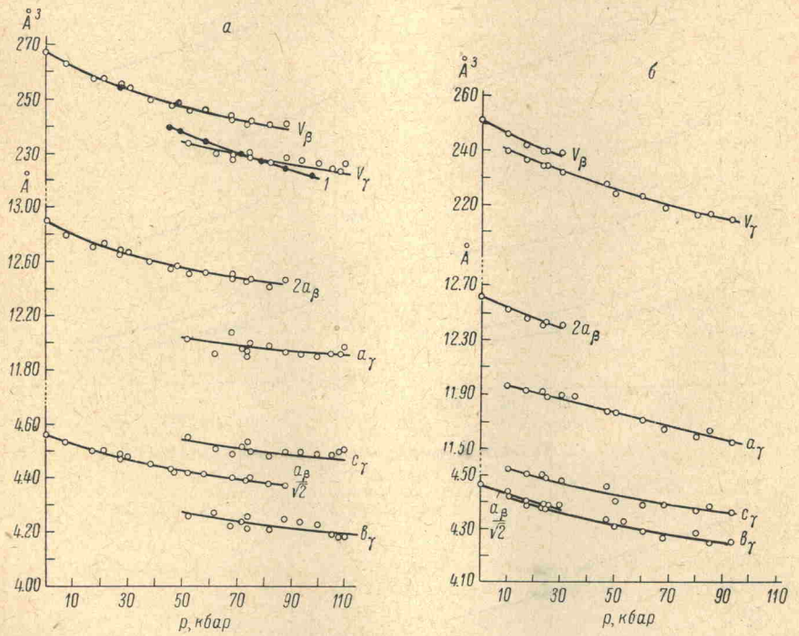

Рис. 2. Изменение параметров и объемов элементарных ячеек PbTe (*а*) и SnTe (*б*) с давлением.

1 — данные Бриджмена [1, 2].

Ранее [7], исследуя ромбоэдрические сплавы GeTe—SnTe с содержанием SnTe менее 65 мол. %, мы нашли, что при высоком давлении и комнатной температуре происходит $\alpha \rightleftarrows \beta$ фазовый переход, как и в случае GeTe.

Давление перехода в сплавах понижается с увеличением содержания SnTe. Из результатов, полученных в настоящей работе, можно сделать вывод, что для системы GeTe—SnTe с повышением давления существует следующая последовательность фазовых переходов

$$\begin{array}{l}\text{структурный тип A7} \rightarrow \text{структурный тип NaCl,} \\ \text{структурный тип NaCl} \rightarrow \text{структурный тип GeS}\end{array} \qquad \text{(рис. 4, } a\text{)}$$

На рис. 4, *б* показан разрез диаграммы состояний сплавов системы GeTe—SnTe при $p=35$ кбар, здесь же приведены объемы γ-фазы для сплавов, у которых при этом давлении происходит $\beta \rightleftarrows \gamma$ переход.

Вероятно, для сплавов с концентрацией SnTe менее 65% при достаточно большом давлении могут быть найдены оба структурных перехода: A7 → NaCl → GeS (α-β-γ).

Итак, структура типа GeS для соединений IV—VI групп является более плотной, чем структура типа NaCl.

Если рассматривать ряд соединений GeS, SnS, PbS, то, очевидно, здесь влияние давления [14] нельзя сравнивать с увеличением радиуса металла (катиона для ионных соединений): замена меньшего атома на больший приводит к менее плотной стрктуре типа NaCl для PbS.

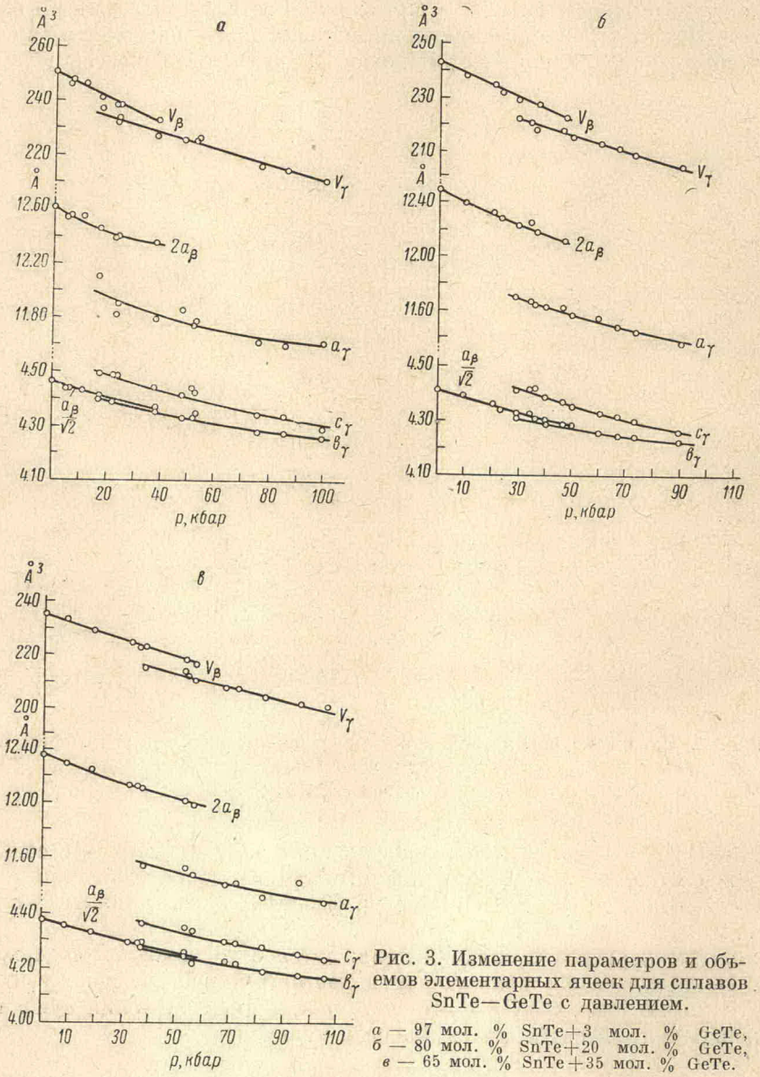

Рис. 3. Изменение параметров и объемов элементарных ячеек для сплавов SnTe—GeTe с давлением.

а — 97 мол. % SnTe+3 мол. % GeTe,
б — 80 мол. % SnTe+20 мол. % GeTe,
в — 65 мол. % SnTe+35 мол. % GeTe.

В свете полученных результатов особенно четко видно, что принципы ионной кристаллохимии (правила Паулинга), хорошо «работающие» в случае окислов, не характерны для сульфидов переходных металлов.

Когда наша работа была подготовлена к печати, появилась статья Мариано и Чопра [15], в которой рентгенографически исследовались фазовые переходы в халькогенидах свинца при высоких давлениях. Некоторое несоответствие в параметрах элементарных ячеек γ-фаз PbTe и SnTe по сравнению с нашими данными, возможно, объясняется разли-

чием в направлении падающего рентгеновского луча относительно оси давлений в применяемых рентгеновских камерах. Полученные в той же

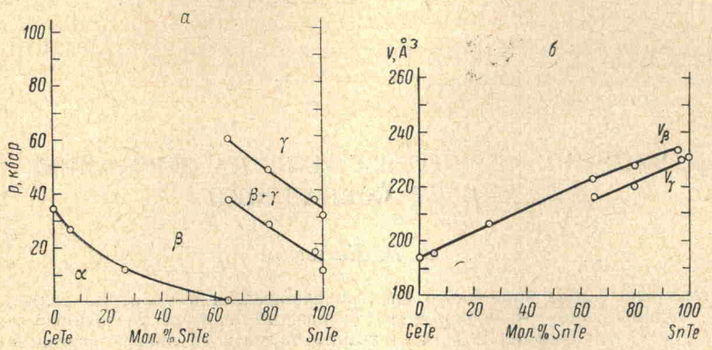

Рис. 4. Диаграмма состояний системы GeTe—SnTe при комнатной температуре и давлении до 100 кбар.

а — диаграмма состояний, *б* — разрез диаграммы при $p=35$ кбар.

статье [15] данные на тонких пленках SnS, SnSe, $PbSnS_2$ свидетельствуют, что структура типа GeS плотнее, чем NaCl. Эти результаты подтверждают идентичность структуры фаз высокого давления халькогенидов свинца и олова.

Литература

[1] P. W. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts Sci., *74*, 21, 1940.
[2] P. W. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts Sci., *76*, 55, 1948.
[3] J. A. Samara, H. I. Drickamer. J. Chem. Phys., *37*, 1159, 1962.
[4] А. А. Семерчан, Н. Н. Кузин, Л. Н. Дроздова, Л. Ф. Верещагин. ДАН СССР, *152*, 1079, 1963.
[5] J. A. Kafalas, A. N. Mariano. Science, *143*, 952, 1964.
[6] Т. Б. Жукова, И. А. Заславский. Кристаллография, *12*, 37, 1967.
[7] С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Н. Р. Серебряная. ЖЭТФ, *51*, 1358, 1966.
[8] Н. Х. Абрикосов, А. М. Вассерман, Л. В. Порецкая. ДАН СССР, *123*, 279, 1958.
[9] J. N. Bierly, L. Muldawer, O. Beckman. Acta Metall., *11*, 447, 1963.
[10] R. N. Jeffery, J. D. Barnett, H. B. Vanfleet, H. T. Hall. J. Appl. Phys., *37*, 3172, 1966.
[11] С. С. Кабалкина, З. В. Троицкая, ДАН СССР, *151*, 1068, 1963.
[12] P. W. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts Sci., *76*, 1, 1945.
[13] A. Okazaki. J. Phys. Soc. (Japan), *13*, 1151, 1958.
[14] С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, А. А. Котилевец. ЖЭТФ, 51, 377, 1966.
[15] A. N. Mariano, K. L. Chopra. Appl. Phys. Lett., *10*, 282, 1967.

Институт физики высоких давлений АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
31 июля 1967 г.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕЛА НА ТОРМОЗНОЙ СПЕКТР СОВПАДЕНИЙ

В. В. Батыгин

Рассмотрена форма тормозного спектра совпадений в умеренно релятивистской области (одновременно регистрируются тормозной квант и рассеянный электрон). Показано, что если фиксировать углы вылета тормозного кванта рассеянного электрона, то на тормозном спектре обнаружится большой максимум, ширина которого — порядка атомного импульса ($\hbar=c=1$). Любые максимумы и минимумы, обнаруживаемые на угловом распределении дифрагирующих на данном теле электронов, возникают и на тормозном спектре совпадений на фоне этого большого максимума. Рассмотрено в качестве примера влияние структуры кристаллического или аморфного тела на тормозной спектр совпадений. Структура тела проявляется на тормозном спектре не менее четким образом, чем на угловом распределении электронов, испытавших электронную дифракцию.

Сравним два электромагнитных процесса, для осуществления которых необходима передача энергии ω и импульса $\mathbf{q}$ от быстрой заряженной частицы веществу: рассеяние и тормозное излучение. При передачах импульса $q \lesssim q_{ат.} \sim me^2Z^{1/3}$ (m — масса электрона, eZ — заряд ядер вещества, $\hbar=c=1$) существенны всевозможные многоатомные эффекты в передаче: структура расположения атомов среды, изменение экранировки заряда ядер электронами по сравнению со случаем независимых атомов, значительное изменение спектра возбуждений среды, многократное рассеяние. Хотя все эти многоатомные эффекты должны иметь место как для случая рассеяния, так и для случая тормозного излучения [1], однако фактически они известны значительно хуже в случае тормозного излучения. Это объясняется тем, что при изучении тормозного спектра обычно фиксируется широкий интервал $q_{min} \leqslant q \lesssim m$ значений передаваемого импульса. Здесь q_{min} — минимальное значение q, определяемое из кинематики и составляющее в ультрарелятивистском пределе, когда начальная энергия излучающего электрона $E_0 \gg m$,

$$q_{min} = \frac{m^2 k}{2E_0(E_0-k)}\left[1+\left(\frac{E_0\vartheta}{m}\right)^2\right], \qquad (1)$$

где k — энергия тормозного кванта, ϑ — угол между начальным импульсом электрона $\mathbf{p}_0$ и импульсом кванта $\mathbf{k}$. Чтобы многоатомные эффекты проявились в тормозном излучении, нужно, чтобы было $q_{min} < q_{ат.}$ (т. е. чтобы либо E_0 была достаточно велика, либо k была достаточно мала). Однако участие передач с $q \sim m \gg q_{ат.}$ сильно «замазывает» многоатомные эффекты. Исключение составляет тормозное излучение на монокристалле, когда наличие дальнего порядка приводит к участию не слишком малых передач (кратных обратному импульсу решетки) и как следствие к весьма существенному изменению спектра [2, 3].

Есть очевидный путь для выявления многоатомных эффектов в тормозном спектре, а именно выделение малых передач $q \lesssim q_{ат.}$, которого можно достичь с помощью схемы совпадений, регистрирующей как тормозной квант, так и рассеянный электрон (импульс $\mathbf{p}$). Считая, что $\mathbf{k}$ и $\mathbf{p}$ лежат в одной плоскости с импульсом $\mathbf{p}_0$ по разные стороны от