9. Schirmer O. F., Reyher H. J., and W<sup>-</sup>ohlecke M. In F. Agull'o-L'opez, editor, in Insulating Materials for Optoelectronics // World Scientific. P. 63. (1995).

10. Skorikov V. M., Kargin Y. F., Egorysheva A. V., Volkov V.V., Gospodinov M. Growth of Crystal with Sillenite Structure // Inorg. Mater. 41 (suppl. 1). 2005. P. 24–46.

11. Wiehl L., Friedrich A., Hauss E., Morgenroth W., Grzechnik A., Friese K., Winkler B., Refson K., Milman V. Structural compression and vibrational properties of Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> sillenite from experiment and theory // J. Phys.: Condens. Matter. 22. 2010. 505401 (16p).

#### REFERENCES

1. Akusticheskie kristally: Spravochnik. M.: Nauka, 1982. 631 s.

2. Ahmad I., Marinova V., Vrielinck H., Callens F., Goovaerts E. A photosensitive tsenter in photorefractive Bi12SiO20 crystals co-doped with chromium and phosphorus // J. Appl. Phys. № 109/ 083506 doi:10.1063/1.3561503, (2011).

3. Briat B.,. Fabre J. C., and Topa V. In O. Kanert and J.M. Spaeth, editors, Defects inInsulating Materials. P. 1160. World Scientific, 1993.

4. Briat B., Grachev V. G., Malovichko G. I., Schirmer O. F., and W ohlecke M. Defects in Inorganic Photorefractive Materials and Their Investigations. Photorefractive Materials and Their Applications, Springer Series in Optical Sciences. 2007. Vol. 114/2007. 9-49, DOI: 10.1007/0-387-34081-5 2.

5. *Gatti M., Bruneval F., Olevano V.,* and *Reining L.* Understanding Correlations from First Principles // Phys. Rev. Lett. PRL 99. 266402 (2007). P. 266402-1 266402-4.

6. Lee W. K., Liu J. F. and Nowick A. S. Limiting Behavior of AC Conductivity in Ionically Conducting Crystals and Glasses: A New Universality // Physical Review Letters. Vol. 67. 1991. P. 1559.

7. Porwal N. K., Kadam R. M., Babu Y., Sastry M. D., Aggarwal M. D. and Venkateswarlu Putcha. Electron paramagnetic resonance studies of photorefractive crystals II: Fe 3+ doped Bi12SiO20 with copper vapour laser illumination in 10-100 K range // Pramana Journal of Physica (India). Vol. 48. No. 4. P. 929–935 (1997).

8. *Rever H., Hellwig U., Tieman O.* Optically detected magnetic resonanse in bismut-on-metal-site intrinsic defects I photorefractive sillenite crystals // Phys. Rev. B. V. 47. No. 10. P. 5638–5645 (1993).

9. Schirmer O. F., Reyher H. J., and W"ohlecke M. In F. Agull'o-L'opez, editor, in Insulating Materials for Optoelectronics // World Scientific. P. 63. (1995).

10. Skorikov V. M., Kargin Y. F., Egorysheva A. V., Volkov V.V., Gospodinov M. Growth of Crystal with Sillenite Structure // Inorg. Mater. 41 (suppl. 1). 2005. P. 24–46.

11. Wiehl L., Friedrich A., Hauss E., Morgenroth W., Grzechnik A., Friese K., Winkler B., Refson K., Milman V. Structural compression and vibrational properties of Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> sillenite from experiment and theory // J. Phys.: Condens. Matter. 22. 2010. 505401 (16p).

### В. В. Маслов, С. В. Барышников, Е. В. Стукова

# ВЛИЯНИЕ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ–ПОЛУПРОВОДНИКЕ Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te

Представлены результаты диэлектрических исследований  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  (Ga) для x = 0,03; 0,05 в температурном интервале 77–180 К на частотах  $10^5-10^6$  Hz. Обнаружено, что для  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ (Ga) температура сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$  и абсолютное значение  $\varepsilon'$  существенно уменьшается с ростом концентрации свободных носителей. Предлагается теоретическое объяснение в рамках динамической теории.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики-полупроводники, диэлектрическая проницаемость, фазовый переход.

V. Maslov, S. Bryshnikov E. Stukova

#### The Effect of Free Carriers on the Phase Transition Temperature in the Ferroelectric Semiconductor Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te

The results of  $Pb_{1-x}GexTe$  (Ga) dielectric studies for x = 0,03; 0,05 in the temperature range 77–80 K at frequencies of 105–106 Hz are presented. It was discovered that the temperature of the ferroelectric phase transition Tc for  $Pb_{1-x}GexTe(Ga)$  and the absolute value  $\varepsilon'$  decreases significantly with the increasing concentration of free carriers. A theoretical explanation in the framework of the dynamic theory is suggested.

Keywords: ferroelectrics-semiconductors, dielectric permittivity, phase transition.

Интерес к сегнетоэлектрикам-полупроводникам связан, прежде всего, с сосуществованием в этих материалах сегнетоэлектрических и полупроводниковых свойств. Вклад энергии электронной подсистемы в свободную энергию решетки приводит к ряду принципиально новых физических явлений в таких кристаллах.

Сегнетоэлектрики-полупроводники  $A^4B^6$  являются соединениями, в которых наиболее сильно проявляется влияние электронных параметров на сегнетоэлектрические свойства и сегнетоэлектрических на электронные. Для исследования диэлектрических свойств вблизи фазового перехода наиболее перспективны твердые растворы  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , в которых изменением состава можно плавно смещать фазовый переход. В работах [7, с. 188; 11, с. 933] было показано, что легирование  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  галлием приводит к возникновению глубокого примесного уровня ян-теллеровского типа, расположенного примерно на 70 meV ниже дна зоны проводимости, и к стабилизации уровня Ферми в запрещенной зоне. Последнее приводит к значительному падению проводимости в области низких температур.

Наличие низкой проводимости и высоких значений диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода. позволяет определять диэлектрическую проницаемость непосредственно из ёмкости образца на частотах  $10^3-10^7$  Hz. Исследование диэлектрических свойств  $Pb_{1-x}Ge_x$  Te в зависимости от состава проводилось в работах [2, с. 53; 6, с. 1272]. Целью данной работы являлось исследование влияния свободных носителей на температуру фазового перехода и диэлектрических свойств  $Pb_{1-x}Ge_x$  Te.

В эксперименте использовались поликристаллические составы Pb<sub>0,97</sub>Ge<sub>0,03</sub>Te (Ga) и Pb<sub>0,95</sub>Ge<sub>0,05</sub>Te (Ga) с содержанием Ga, 1 at%. Для исследования влияния свободных носителей заряда на диэлектрические свойства и температуру фазового перехода подбирались образцы, имеющие одинаковый состав, но разную концентрацию свободных носителей. Характеристики образцов и концентрация носителей, определенная из постоянной Холла, приведены в таблице.

Образец №	Ge,%	Ga, %	<i>n</i> , см <sup>-3</sup> (300 К)	<i>n</i> , см <sup>-3</sup> (77 К, 90 К)
1	3	1	$1,8*10^{16}$	$2,2*10^{13}$ (77 K)
2	3	1	$4,2 * 10^{16}$	6,2*10 <sup>13</sup> (77 K)
3	5	1	$2,7*10^{16}$	1,5*10 <sup>14</sup> (90K)
4	5	1	$1,7*10^{17}$	4,8* 10 <sup>14</sup> (90K)

Измерения электрических свойств проводились при медленном отогреве образца после охлаждения до 77 К. Температура фиксировалась медь-константановой термопарой, вторая (опорная) термопара находилась при температуре тающего льда. Точность измерения температуры составляла ~0.5 К. Для исследования электрических параметров образцов использовался цифровой измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном 25 Hz — 1 MHz, для измерения сопротивления на постоянном токе — Щ680003.

Как показали измерения, для образца № 1 с концентрацией носителей 2,2\*10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup> (77 К) сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается при температуре ~93 К (рис. 1). Диэлектрическая проницаемость существенно зависит от частоты: при увеличении частоты в интервале от 10<sup>5</sup> до 10<sup>6</sup> Нг  $\varepsilon'(\omega)$  в максимуме уменьшается на 35%. Вблизи фазового перехода в интервале 83–105 К  $\varepsilon(T)$  на частоте 10<sup>6</sup> Нг можно описать законом Кюри — Вейсса с постоянными  $C_1$ =4,7\*10<sup>5</sup> К и  $T_0$  = 110 К ниже фазового перехода и  $C_2$  =2.2\*10<sup>5</sup> К и  $T_0$  = 70 К выше  $T_c$ . Отличие температуры Кюри — Вейсса  $T_0$  от температуры фазового перехода  $T_c$  свидетельствует о переходе первого рода. Константы Кюри — Вейсса имеют значение выше, чем для классических сегнетоэлектриков типа смещения. Для температур выше 105К наблюдается отклонение от закона Кюри — Вейсса. Для образца № 2 с концентрацией свободных носителей 6,2\*10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup> (77 К) фазовый переход отмечается при температуре ~86 К (рис. 1) и присутствует более сильная частотная зависимость  $\varepsilon'(\omega)$ .



*Рис. 1.* Температурная зависимость є' для  $Pb_{0.97}Ge_{0.03}Te$  (Ga) на частотах 10<sup>5</sup> Hz и 10<sup>6</sup> Hz для образцов № 1 и № 2

Учитывая, что в сегнетоэлектрике-полупроводнике потери складываются из релаксационных потерь и потерь за счет сквозной проводимости, обусловленной свободными носителями, можно записать:

$$\varepsilon'' = \varepsilon_p'' + \frac{\sigma}{\varepsilon_o \omega} \quad \text{или} \quad tg\delta = \frac{\varepsilon_p''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma}{\varepsilon'\varepsilon_o \omega}, \tag{1}$$

где первое слагаемое учитывает релаксационные потери  $tg\delta_p = \varepsilon''_p/\varepsilon'$ , а второе — потери за счет проводимости  $tg\delta_n = \sigma/\varepsilon_o \varepsilon'\omega$ , откуда

$$tg\delta_{p} = tg\delta - \frac{\sigma}{\varepsilon'\varepsilon_{o}\omega},\tag{2}$$

 $\sigma_{-}$  удельная проводимость на постоянном токе. В эксперименте с помощью измерителя иммитанса определялась емкость образца и *tg* на заданной частоте. Дополнительно производилось измерение проводимости на постоянном токе. Расчетные значения мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(T)$  для составов Pb<sub>0,97</sub>Ge<sub>0,03</sub>Te (Ga), обусловленной релаксационными потерями, приведены на рис. 2.



на частоте 10<sup>6</sup> Hz для образцов № 1 и № 2

Зависимость  $\varepsilon'(T)$  для Pb<sub>0,95</sub>Ge<sub>0,05</sub>Te (Ga) (образцы № 3 и № 4) на частоте 10<sup>6</sup> Hz приведены на рис. 3. Для этого состава фазовый переход размыт сильнее, и закон Кюри — Вейсса не выполняется. Увеличение концентрации свободных носителей с 1,5\*10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup> (при 90 K) до 4,8\*10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup> (при 90 K) приводит к снижению температуры фазового перехода с 137 K до 110 K и уменьшению  $\varepsilon'(T)$  в точке фазового перехода.



*Рис. 3.* Температурная зависимость  $\varepsilon'$  для Pb<sub>0.95</sub>Ge<sub>0.05</sub>Te (Ga) на частоте 10<sup>6</sup> Hz для образцов № 3 и № 4

Основные выводы эксперимента сводятся к тому, что рост концентрации свободных носителей приводит к снижению температуры фазового перехода, к уменьшению є' и к увеличению є''.

Вопрос о влиянии проводимости на сегнетоэлектрические свойства можно разделить на два аспекта — макроскопический и микроскопический.

В макроскопическом аспекте влияние проводимости на сегнетоэлектрические свойства сводится к экранированию спонтанной поляризации, к связанному с ним приэлектродиому распределению потенциала, к особенностям статики и динамики доменных границ в проводящих кристаллах. Большие значения  $\varepsilon'$  по сравнению с классическими сегнетоэлектриками и частотную дисперсию можно объяснить присутствием носителей заряда с большими временами релаксации. Наличие свободных носителей приводит к появлению дополнительного механизма релаксационной поляризации с максвеловским временем  $\tau = \varepsilon_0 \varepsilon/\sigma$ . Причем диэлектрическая проницаемость среды будет определяться через  $\tau$ , которое, в свою очередь, есть функция диэлектрической проницаемости. Учет этого факта приводит к уравнению третьей степени относительно  $\varepsilon$ , и зависимость  $\varepsilon'(\omega)$  отличается от стандартной формулы Дебая.

Кроме этого, мы имеем дело с керамикой, а сегнетоэлектрические свойства керамики зависят от размера зерен. Влияние поверхности часто определяет диэлектрическое поведение мелкозернистой керамики, где значительная доля объема вещества может быть подвержена влиянию границ зерен. Если поляризация соседних зерен не параллельна, то неравный нулю скачок поляризации на границе между зернами порождает деполяризующие поля, которые в равновесном состоянии могут компенсироваться свободными зарядами на границе зерен. При этом вблизи температуры Кюри будет меняться не только проницаемость, но и проводимость [10, с. 523].

Микроскопический аспект проблемы связи проводимости с сегнетоэлектричеством рассматривался в работах [1, с. 591; 3, с. 401; 5, с. К130; 12, с. 311; 13, с. 289]. Наиболее полно эти вопросы освещены в монографиях В. М. Фридкина [12, с. 311; 13, с. 289]. Мы коснемся только сдвига точки Кюри и изменения частоты мягкой моды.

В рамках теории Ладау — Гинзбурга добавочная энергия, связанная с возбуждением неравновесных носителей, равна  $nE_g(P)$ , где n — концентрация, а  $E_g$  — ширина запрещенной зоны, так что свободная энергия кристалла записывается в виде

$$F = F_o + \alpha P^2 + (\beta/2)P^4 + \dots + nE_g(P).$$
 (3)

Это ведет к смещению температуры перехода на величину [12, с. 311]:

$$\Delta T_C = \frac{\Delta E_g C}{\pi P_s^2} n \,, \tag{4}$$

где  $\Delta E_g$  — изменение ширины запрещенной зоны при фазовом переходе; *С* — константа Кюри — Вейсса.

При микроскопическом подходе полагают, что поле каждого иона независимо экранируется носителями:

$$V(r) \sim \left[ r \exp\left(\frac{r}{L_D}\right) \right]^{-1},$$
(5)

где *L*<sub>D</sub> — дебаевская длина экранирования,

Влияние свободных носителей на температуру фазового перехода...

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi nq^2}}.$$
(6)

В терминах теории ГАК это приводит к уменьшению лоренцевского поля (а также макроскопического поля). Вследствие этого в уравнении движения для ионов появляется дополнительная сила «трения», пропорциональная концентрации свободных носителей заряда *n*. Последнее делает существенным эффект влияния свободных электронов на частоту мягкой моды [13, с. 380], который, в свою очередь, влечёт за собой сдвиг температуры фазового перехода, изменение действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$  и соответственно  $tg\delta_p$ :

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_o \left(\omega_{TO}^2 - \omega^2\right)}{\left(\omega^2 - \omega_{TO}^2\right)^2 + \gamma^2 \omega^2}; \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_o \gamma \omega}{\left(\omega^2 - \omega_{TO}^2\right)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad \text{или} \quad tg \delta_p = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\gamma \omega}{\left(\omega_{TO}^2 - \omega^2\right)}. \quad (7)$$

Сила «трения» учитывается множителем  $\gamma \sim r \cdot n$ , где r — коэффициент этой силы, n — концентрация свободных носителей,  $\omega^2_{TO} = A(T - T_c)$  — частота «мягкой» моды. Учитывая, что  $\omega_{TO} >> \omega$ , можем записать, что потери, обусловленные затуханием «мягкой» моды выше  $T_c$ , в первом приближении будут описываться соотношением

$$tg\delta_p = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{rn\omega}{A(T - T_c)}.$$
(8)

Расчет температурной зависимости  $\omega_{TO}$  с учетом экранирования был выполнен в ряде работ [1, с. 590; 5, с. К129]. Большинство из них посвящено влиянию экранирования на температуру Кюри, однако влияние на ангармонизм колебаний решетки не учитывается.

Учет экранирования в модели Кокрена для ионной решетки со структурой типа NaCI в пренебрежении температурной зависимостью объема элементарной ячейки приводит к виду [13, с. 308]:

$$\Delta T_o = T_o - T_o' = \frac{C}{3} \left[ 1 - G \left( \lambda_D \frac{a}{2} \right)_{T = T_o'} \right].$$
<sup>(9)</sup>

где *а* — параметр решетки,  $\lambda_D$  — постоянная экранирования ( $\lambda_D = L_D^{-1}$ ), G(x) — корреляционная функция, при x = 0 G(x) = 1. Из равенства (9) видно, что, поскольку  $G(\lambda_D a/2)$ уменьшается с ростом *n*, увеличение концентрации свободных электронов сдвигает точку Кюри в сторону низких температур.

Попытка разделить влияние свободных носителей и носителей, захваченных глубокими ловушками, на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода была сделана в работе [3, с. 402]. Основная идея использованного в этой работе приближения заключается в том, что дебаевская длина (6) зависит от диэлектрической проницаемости, а диэлектрическая проницаемость, в свою очередь, зависит от концентрации локализованных и свободных носителей. Вблизи центра зоны Бриллюэна для малых значений **k** имеем [8, с. 204]:

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_{\infty} + \delta + \frac{\lambda_D^2}{|k|^2}, \qquad \delta = \frac{4\pi\hbar^2 q^2}{E_a^2 m^*} N, \qquad (10)$$

где  $\varepsilon_{\infty}$  — электронная диэлектрическая проницаемость при n = N = 0, n — концентрация носителей в зоне, N — концентрация носителей на уровнях с энергией активации  $E_a$ ,  $m^*$  —

эффективная масса электронов (дырок), локализованных на уровнях. Если предположить, что и при наличии локализованных электронов экранирование ионного взаимодействия не влияет на ангармонизм, то учет локализованных носителей приводит к выражению для сдвига точки Кюри [13, с. 80]:

$$\Delta T_o = T_o - T'_o = \frac{C}{3\varepsilon_{\infty}} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\delta}{\varepsilon_{\infty}} \right) G \left( \lambda_D \frac{\alpha}{2} \right)_{T = T'_o} \right].$$
(11)

Это соотношение позволяет отдельно оценить влияние свободных и локализованных носителей на точку Кюри.

При отсутствии локализованных носителей (N = 0) и  $\varepsilon_{\infty} = 1$  соотношение (11) переходит в (10). В широкощельных сегнетоэлектриках, когда концентрацией свободных носителей можно пренебречь по сравнению с концентрацией локализованных (n << N) из (11), получаем

$$\Delta T_o = \left(\frac{\hbar q^2}{E_a \varepsilon_\infty}\right)^2 \frac{4\pi C}{3m^*} N.$$
(12)

Обращает на себя внимание линейная зависимость сдвига точки Кюри от концентрации локализованных электронов N, согласующаяся с линейной зависимостью, следующей из термодинамики. Тем не менее количественное разделение случаев свободных и локализованных носителей на основе (11) не представляется возможным, в частности, из-за трудности в оценке параметра  $m / m^*$ .

В рамках вибронной теории зависимость  $T_c$  от неравновесной концентрации носителей рассматривалась в работе [9, с.2519].

Для иллюстрации рассмотрим идеализированную одноэлектронную модель [9, с. 2518], где электронные корреляции не учитываются, а невозмущенные электронные зоны заменяются простыми уровнями без дисперсии с энергиями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  соответственно ( $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = E_g$ ). При наличии вибронного взаимодействия  $\gamma$  между этими зонами получающиеся возмущенные энергии определяются уравнением

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left( \varepsilon_{1} + \varepsilon_{2} \right) \pm \frac{1}{2} \left( E_{g}^{2} + 4\gamma^{2} u_{0}^{2} \right)^{\frac{1}{2}},$$
(13)

где *u*<sub>0</sub> — статическое однородное смещение ионов, создающее сегнетоэлектрическое искажение.

В этой модели появление добавочного примесного электрона изменяет потенциальную энергию на  $E_+$ , а появление в валентной зоне дырки дает вклад в энергию —  $E_-$ . В результате, если имеются  $N_e$  примесных электронов и  $N_h$  дырок, причем как  $N_e$ , так и  $N_h$  малы по сравнению с полным числом энергетических состояний N в зоне, то эффективный потенциал электронного происхождения без учета постоянных членов можно записать в виде

$$E(u_{o}) = \frac{1}{2} (N_{e} + N_{h} - N) (E_{g}^{2} + 4\gamma^{2} u_{0}^{2})^{\frac{1}{2}}.$$
 (14)

Для собственной проводимости соотношение (14) примет вид

$$E(u_o) = -\frac{1}{2} N(E_g^2 + 4\gamma^2 u_0^2)^{\frac{1}{2}},$$
(15)

так что вклад одних только примесных носителей будет

$$E_{n} = \frac{N}{2} (f_{e} + f_{h}) \sqrt{(E_{g}^{2} + 4\gamma^{2}u_{0}^{2})}, \qquad (16)$$

где величины  $f_e = N_e/N$  и  $f_h = N_h/N$  считаются малыми. Разлагая (16) по малому смещению  $u_0$ , находим

$$E_{n} = \frac{1}{2} N \left( f_{e} + f_{h} \right) \left( E_{g} + \frac{\gamma^{2}}{E_{g}} u_{o}^{2} - \frac{2\gamma^{4}}{E_{g}^{3}} u_{o}^{2} + \dots \right),$$
(17)

откуда следует, что примесные носители увеличивают (гармоническую) жесткость решетки и уменьшают ангармонизм (четвертой степени). Оба эти эффекта увеличивают сопротивление решетки по отношению к упорядочиванию. Иными словами, примесные носители уменьшают температуру Кюри по сравнению с той, какую бы имел сегнетоэлектрик с собственной проводимостью.

Снижение  $T_c$  количественно, однако, оценить трудно, так как кроме влияния через электронные и дырочные носители примесные ионы изменяют взаимодействие в решетке «голых» ионных остовов. Остается также неопределенным, в какой степени сегнетоэлектрические свойства собственного полупроводника обусловлены электронным ангармонизмом, а в какой степени — ангармонизмом чисто ионного происхождения. Если предположить, что ионный ангармонизм отсутствует, используя (17) для чисто ионной энергии, можно получить эффективный вклад носителей и ионов в свободную энергию в форме  $F_i(u_a) = N(\omega' u_a)^2/2 + ...,$  где

$$\omega'^{2} = \omega^{2} \left( 1 + \left( f_{e} + f_{h} \right) \frac{2\gamma^{2}}{E_{g} \omega^{2}} \right).$$
(18)

Подставив равенство (18) в (14), получим эффективное изменение температуры Кюри:

$$\Delta T_{c} = \frac{4k(f_{e} + f_{h})}{E_{g}} T_{c}^{2}(0) \operatorname{ch}^{2} \left[ \frac{E_{g}}{4kT_{c}(0)} \right],$$
(19)

где  $T_c(0)$  — температура Кюри для собственного полупроводника.

При более последовательном подходе необходимо ввести зависимость параметра вибронного взаимодействия  $\gamma(\mathbf{q})$  и параметра микроскопического смещения  $u(\mathbf{q})$  от волнового вектора. Это существенно при обсуждении динамических эффектов, например, таких, как влияние концентрации носителей на конденсацию мягкой моды [9, с. 250]. Однако данная задача является сложной, а полученные таким способом результаты могут использоваться только для качественных оценок.

Кроме того, следует отметить, что для рассматриваемого нами  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  присутствует несколько групп носителей. В PbTe имеется две зоны легких и тяжелых дырок, энергетическая структура — многоэллипсоидальная, для электронов анизотропия эффективной массы ( $K = m_l/m_l$ ) ~10. Для соединений  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  эти величины слегка меняются в зависимости от состава и температуры [7, с. 188; 11, с. 933], а примесный уровень Ga играет роль тяжелой зоны. Учет этих факторов сильно усложняет выражение для постоянной Холла. Так, учет двух групп носителей тока для  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с примесью In приводит к выражению [4, с. 288]:

$$R_{x} = -\frac{1}{ec} \frac{\left[n\mu_{n}^{2} \mp n_{ln}v^{2} \left(\frac{\mu_{n}H}{c}\right)^{2}\right] \left(\frac{\mu_{n}H}{c}\right)^{2}}{n_{ln}v \left\{n_{ln}v \left[1 + \left(\frac{vH}{c}\right)^{2} \left(\frac{\mu_{n}H}{c}\right)^{2}\right] + 2n\mu_{n} \left(\frac{\mu_{n}H}{c}\right)^{2}\right\}},$$
(20)

где  $\mu_n$  — подвижность электронов в зоне проводимости,  $\nu$  — эффективная подвижность, знаки «+» или «-» перед вторым слагаемым в числителе соответствуют электронному или дырочному типу проводимости на примесном уровне. При снижении температуры для  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  может меняться соотношение легких и тяжелых носителей, а также число носителей на примесном уровне, в связи с чем трудно оценить вклад разных типов носителей в наблюдаемые эффекты.

Выводы

Итак, можно сделать вывод о том, что наличие свободных носителей в сегнетоэлектриках уменьшает устойчивость упорядоченной фазы, т. е. снижает температуру Кюри. Качественно этот факт может быть объяснен в рамках различных моделей, однако провести количественные расчеты не представляется возможным из-за сложности задачи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барышников С. В., Барышников А. С., Баранов А. Ф., Маслов В. В. Особенности диэлектрических аномалий в Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te(Ga) в районе сегнетоэлектрического фазового перехода //ФТТ. 2008. Т. 50. Вып.7. С. 1270–1273.

2. Бушмарина Г. С., Грузинов Б. Ф., Драбкин И. А., Лев Е. Я., Нельсон И. В. О стабилизации уровня Ферми в сплавах Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te, легированных Ga // ФТП. 1977. Т. 11. Вып. 10. С. 1874–1881.

3. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472.

4. Кристофель Н. Н., Консин П. И. Теория вибронных фазовых переходов широкощельных сегнетоэлектриков // ФТТ. 1971. Т. 13. № 9. С. 2513–2520.

5. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / Пер. с англ. / Под ред. В. В. Леманова, Г. А. Смоленского. М.: Мир, 1981. 736 с.

6. Скипетров Е. П., Зверева Е. А., Белоусов В. В., Скипетрова Л. А., Слынько Е. И. Глубокий уровень галлия в сплавах Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 8. С. 932–934.

7. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М: Наука, 1976. 408 с.

8. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 464 с.

9. Hallers J. J., Caspers W. T. On the influence of conduction electrons on the ferroelectric Curie temperature // Phys. St. Sol. 1969. Vol. 36. № 2. P. 587–592.

10. *Maslov S. V., Baryshnikov Ya. V. Copelevich Ya.* Photostimulated phase transition shift in a narrow gap ferroelectric-semiconductor // Ferroelectrics. 1982. Vol. 45. P. 51–54.

11. Natterman Th. On the influence of screening on the ferroelectric Curie Point // Phys. Stas. Sol. (b). 1972. V. 51. №1. P. 395–405.

12. *Takaokaa S., Itogaa T., Murasea K.* Quantum oscillation of carrier concentration due to fermi level pinning by doped indium impurities in Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te // Solid State Comm. 1983. Vol. 46. Iss. 4. P. 287–290.

13. *Trunov N. N., Bursian E. V.* The influence of charge carriers on the transversal mode in ferroelectrics // Phys. Stas. Sol. (b). 1974. Vol. 65. P. K129–K130.

### REFERENCES

1. *Baryshnikov S. V., Baryshnikov A. S., Baranov A. F., Maslov V. V.* Specific Features of Dielectric Anomalies in Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te (Ga) Near a Ferroelectric Phase Transition // Physics of the Solid State. 2008. Vol. 50. No. 7. P. 1270–1273.

2. Bushmarina G. S., Gruzinov B. F., Drabkin I. A., Lev E. Ya., and Nel'son I. V. Stabilization of the Fermi level in alloys Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te doped Ga // Sov. Phys. Semicond. 1977. Vol. 11. No. 10. P. 1874–1881.

3. Ziman J. M. Principles of the Theory of Solids. M.: Mir, 1974. 472 p.

4. Kristofel' N. N., Konsin P. I. Teorija vibronnyh fazovyh perehodov shirokoshchel'nyh segnetojelektrikov // FTT. 1971. T. 13. № 9. S. 2513–2520.

5. Lajns M., Glass A. Segnetojelektriki i rodstvennye im materialy / Per. s angl. / Pod red. V. V. Lemanova, G. A. Smolenskogo. M.: Mir, 1981. 736 s.

6. Skipetrov E. P., Zvereva E. A., Belousov V. V., Skipetrova L. A., Slyn'ko E. I. Glubokij uroven' gallija v splavah Pb1-xGexTe // FTP. 2000. T. 34. Vyp. 8. S. 932–934.

7. Friedkin V. M. Ferroelectrics-semiconductors. M.: Nauka, 1976. 408 p.

8. Fridkin V. M. Photoferroelectrics. M.: Nauka, 1979. 464 p.

9. Hallers J. J., Caspers W. T. On the influence of conduction electrons on the ferroelectric Curie temperature / /Phys. St. Sol. 1969. Vol. 36. No. 2. P. 587–592.

10. *Maslov S. V., Baryshnikov Ya.V., Copelevich Ya.* Photostimulated phase transition shift in a narrow gap ferroelectric-semiconductor // Ferroelectrics. 1982. V. 45. P. 51–54.

11. *Natterman Th.* On the influence of screening on the ferroelectric Curie Point // Phys. Stas. Sol. (b). 1972. V. 51. Iss. 1. P. 395–405.

12. *Takaokaa S., Itogaa T., Murasea K.* Quantum ostsillation of carrier contsentration due to fermi level pinning by doped indium impurities in Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te // Solid State Comm. 1983. Vol. 46. Iss. 4. P. 287–290.

13. *Trunov N. N., Bursian E. V.* The influence of charge carriers on the transversal mode in ferroelectrics // Phys. Stas. Sol. (b). 1974. Vol. 65. P. K129–K130.

## А. Н. Броздниченко, Д. М. Долгинцев, В. М. Стожаров

# АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПЛЕНКИ, ВЫРАЩЕННЫЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Показано, что нанокристаллическая структура и свойства алмазных пленок зависят от подложки, на которую они наносятся, и толщины слоя.

**Ключевые слова:** нанокристаллические алмазоподобные пленки, ионно-плазменный метод осаждения, морфология поверхности.

#### A. Brozdnichenko, D. Dolgintsev, V. Stozharov

#### Diamond-like Films Grown by Ion-Plasma Method: Structure and Properties

It is shown the nanocrystalline structure and properties of diamond films depend on the thickness of the layer and the substrate on which they are deposited.

Keywords: nanocrystalline diamond-like films, ion-plasma deposition method, surface morphology.

Алмаз обладает целым набором уникальных физических свойств: высокие теплопроводность и твердость, радиационная и термическая стойкость, низкая электропроводность, химическая инертность, оптическая прозрачность, что обеспечивает возможность технического использования монокристаллов и пленок в различных областях техники от машиностроения до твердотельной электроники. Методы эпитаксиального выращивания алмазных пленок и их свойства описаны в работе [9] и в обзорах [5; 6].

Перспективными покрытиями, используемыми для упрочнения режущего инструмента, работающего на высоких скоростях без принудительного охлаждения, являются ал-