

Представленный ниже текст представляет собой литературный обзор из докторской диссертации [А. И. Лебедева](#) на тему «Сегнетоэлектрические фазовые переходы в полупроводниках группы A^4B^6 , обусловленные нецентральными примесями», которая была защищена в 1995 г. Автор решил сделать этот текст общедоступным в расчете на то, что он может оказаться полезным в качестве обзора, отражающего состояние проблемы к началу 90-х годов.

1. Обзор литературы

Полупроводниковые соединения группы A^4B^6 выделяются среди других полупроводников необычным многообразием кристаллических структур (рис. 1.1) и наблюдающихся в них фазовых переходов (ФП).

При комнатной температуре и нормальном давлении халькогениды свинца (PbS , $PbSe$, $PbTe$) и $SnTe$ кристаллизуются в ГЦК-решетке со структурой $NaCl$ (пространственная группа $O_h^5 - Fm\bar{3}m$) [8]. Халькогениды свинца являются виртуальными сегнетоэлектриками [9, 10, 11], т. е. такими кристаллами, в которых наблюдаются явные признаки приближающегося ФП, но кристаллы вплоть до 0 К остаются в высокосимметричной фазе. Теллурид германия имеет кубическую структуру $NaCl$ только при высоких температурах; около 700 К он претерпевает сегнетоэлектрический ФП 1-го рода [12, 13, 14], при котором атомы двух подрешеток смещаются навстречу друг другу в направлении оси $\langle 111 \rangle$ и возникает ромбоэдрическая решетка с пространственной группой $C_{3v} - R\bar{3}m$. В $SnTe$ сегнетоэлектрический ФП второго рода в ту же структуру происходит при низких температурах (< 100 К), причем температура ФП сильно зависит от концентрации дырок [15, 16].

Соединения $SnSe$, SnS , $GeSe$ и GeS при 300 К кристаллизуются в орторомбической структуре типа GeS (пр. гр. $D_{2h}^{16} - Pnma$) [8], которую можно получить из решетки типа $NaCl$ в результате искажения антисегнетоэлектрического типа (рис. 1.1). Считается, что такую же структуру при комнатной температуре имеют и образцы $GeTe$ с высокой концентрацией дырок (фаза γ - $GeTe$) [8], хотя авторы работы [17] описывают γ - $GeTe$ как сверхструктуру с упорядоченными вакансиями, кристаллизующуюся в пр. гр. $D_{2h}^2 - Pnnn$.

При повышении температуры до 800–880 К в $SnSe$ и SnS происходят структурные ФП 2-го рода в другую орторомбическую структуру — типа III (пр. гр. $D_{2h}^{17} - Cmcm$, см. рис. 1.1), а $GeSe$ переходит в структуру типа $NaCl$. Под действием всестороннего сжатия при давлениях, соответственно, 18 и 60 кбар $SnTe$ и $PbTe$ переходят в орторомбическую структуру GeS [18, 19], а PbS и $PbSe$ при давлениях, соответственно, 22 и 45 кбар переходят в структуру типа III [19]. (Заметим, что в более ранних работах считалось, что все халькогениды свинца под давлением переходят в структуру GeS). Наконец, при давлениях 130–215 кбар все три халькогенида свинца переходят из орторомбических структур в ОЦК-структуру типа $CsCl$ [19].

Кроме сегнетоэлектрических и структурных ФП, в $GeTe$ и в фазе высокого давления всех трех халькогенидов свинца при низких температурах наблюдаются ФП в сверхпроводящее состояние [20].

Из всего многообразия ФП в соединениях A^4B^6 в настоящей работе нас будут интересовать переходы сегнетоэлектрического типа.

Исследования сегнетоэлектриков показывают, что происходящие в них ФП можно условно разделить на две большие группы: переходы типа смещения, при которых сегнетоэлектрическое состояние возникает вследствие потери устойчивости одним из нечетных оптических колебаний решетки с понижением температуры, и переходы типа порядок–беспорядок, возникновение спонтанной поляризации при которых связано с упорядочением дипольных моментов отдельных атомов или их групп [21].

Изучение фоновых спектров SnTe, PbTe и GeTe методами неупругого рассеяния нейтронов [11,22] и комбинационного рассеяния света [9,23,24,25] обнаружило в них мягкую моду — поперечное оптическое (ТО-) колебание решетки в Γ -точке зоны Бриллюэна, частота которого сильно зависит от температуры, что является признаком сегнетоэлектрического ФП типа смещения. Исследования твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Sn_{1-x}Ge_xTe$ методами дифракции нейтронов [26,27], с помощью рамановского рассеяния света [28], магнетоплазменного отражения [29,30], путем изучения аномалий в электропроводности [28,31], статической диэлектрической проницаемости [32,33] и теплоемкости [34,35,36,37] также указывали на возможность описания происходящих в них ФП как переходов типа смещения.

Изучение свойств твердого раствора $Pb_{1-x}Ge_xTe$ однако показало, что ФП в нем уже трудно целиком описать в рамках концепции мягкой моды. Несмотря на обнаружение мягкой моды в спектрах инфракрасного отражения [38], сильно нелинейная зависимость температуры ФП в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ от состава [31] и необычно сильная аномалия в рассеянии свободных носителей [31,39] существенно отличают ФП в этих кристаллах от ФП в $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Эти особенности твердого раствора $Pb_{1-x}Ge_xTe$, как будет показано ниже, могли быть более последовательно объяснены предполагая, что атомы Ge являются нецентральными и испытывают ФП типа порядок–беспорядок.

В настоящей работе обзор литературы будет построен следующим образом. В п. 1.1 мы рассмотрим теоретические представления о причинах структурной неустойчивости полупроводников группы A^4B^6 , которые развивались в основном в рамках концепции мягкой моды. В п. 1.2 мы введем понятие о нецентральных примесях (НП) в кристаллах, опишем их свойства и рассмотрим кооперативные явления, которые возможны в системе взаимодействующих НП. Здесь же будет рассмотрен вопрос о влиянии дефектов на сегнетоэлектрические ФП. В п. 1.3 мы рассмотрим теорию некоторых наиболее важных для нас явлений, которые будут экспериментально изучаться в работе, и обсудим литературные данные по исследованию сегнетоэлектрических ФП в полупроводниках группы A^4B^6 , обратив особое внимание на $Pb_{1-x}Ge_xTe$, ФП в котором обусловлен НП.

1.1. Природа структурной неустойчивости полупроводников группы A^4B^6

Обнаружение сегнетоэлектрических свойств в титанате бария в 1945 г. открыло новый этап исследования сегнетоэлектриков и серьезно поставило задачу теоретического осмысления природы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Первые идеи описания сегнетоэлектрических ФП типа смещения были развиты в работах Гинзбурга, Андерсона, Кокрена, Сканава, Слэтера [21, 40].

Для описания сегнетоэлектрических ФП типа смещения в настоящее время существуют два различных микроскопических подхода. Первый из них развивался в рамках модели точечных поляризуемых ионов [40, 41, 42, 43]. Как предположил Слэтер [44], причиной сегнетоэлектрической неустойчивости кристаллов являются дальнедействующие диполь-дипольные силы, которые посредством лоренцевого локального поля стремятся дестабилизировать высокосимметричную конфигурацию атомов, устанавливающуюся за счет короткодействующих сил отталкивания. В рамках этого подхода было показано, что частота ТО-колебаний решетки может быть записана в виде

$$\omega_{\text{ТО}}^2 = \omega_0^2 - \omega_{dd}^2, \quad (1)$$

где ω_{dd}^2 и ω_0^2 — вклады диполь-дипольного взаимодействия и сил отталкивания, соответственно. Величина ω_{dd}^2 в этой модели определяется выражением

$$\omega_{dd}^2 = \frac{4\pi e^2}{\mu v_0} (\epsilon_\infty + 2) \cdot \left(\frac{Z}{3}\right)^2, \quad (2)$$

где Z — величина заряда иона, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, а μ и v_0 — приведенная масса и объем элементарной ячейки [1]. Видно, что при достаточно сильном диполь-дипольном взаимодействии ($\omega_{dd}^2 > \omega_0^2$) решетка оказывается неустойчивой относительно искажений, симметрия которых отвечает симметрии ТО-колебаний. При высоких температурах устойчивость высокосимметричной фазы в этой модели обеспечивается за счет ангармонизма решетки.

К сожалению, основной постулат этой модели — локализация зарядов на ионах — выполняется только в широкозонных диэлектриках и теория оказывается совершенно неприменимой к полупроводникам, в которых валентные электроны сильно делокализованы. Попытка учесть специфику полупроводниковых кристаллов путем введения нескольких типов эффективных зарядов, оставаясь в рамках этой модели, была предпринята в работе [45].

Второй микроскопический подход к проблеме сегнетоэлектрической неустойчивости развивался в рамках зонной теории [46, 47, 48]. Основная идея этого подхода состоит в том, что искажение решетки может приводить к увеличению (или появлению) диэлектрической щели в электронном спектре и, соответственно, понижать энергию валентных электронов. Если при этом выигрыш в зонной энергии превосходит проигрыш в упругой энергии решетки, то решетка оказывается неустойчивой.

Для описания сегнетоэлектрической неустойчивости в этом подходе рассматривают систему нечетных затравочных ТО-фононов и валентных электронов, взаимодействие которых описывается гамильтонианом фреиховского типа. Если в электронном спектре есть две близко лежащие зоны противоположной четности, то за счет виртуальных электронных переходов, сопровождаемых испусканием или поглощением нечетного ТО-фонона, происходит перенормировка частот ТО-колебаний, причем чем выше константа электрон-фононного взаимодействия, меньше затравочная частота и меньше энергетический зазор между зонами, тем легче происходит ФП [47]. Устойчивость высокосимметричной фазы при высоких температурах обеспечивается перебросом электронов в верхнюю зону.

Кавамура [33, 49, 50], учтя особенности химической связи и зонной структуры в полупроводниках A^4B^6 , развил этот подход для объяснения появления сегнетоэлектричества в этих кристаллах. Важным достоинством этого подхода является то, что в его рамках легко объясняется экспериментально наблюдавшееся в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe$ влияние концентрации свободных носителей [24, 51, 52] и магнитного поля [31] на температуру ФП; эти эффекты теоретически изучались в работах Литвинова, Волкова и Дугаева [53, 54]. Модификация зонного подхода применительно к многодолинным полупроводникам [55] использовалась для объяснения появления γ -фазы в $GeTe$ при высокой концентрации дырок [56].

Критический анализ зонного подхода к теории сегнетоэлектричества дан в обзоре [1], где показано, что обычно рассматриваемое в зонном подходе взаимодействие является не единственным, и что важно, даже не самым существенным.

Отмечая недостатки существующих микроскопических теорий сегнетоэлектрических ФП типа смещения, Квятковский и Максимов предложили свой «безмодельный» подход [57] для описания влияния диполь-дипольного взаимодействия на динамику решетки, в котором даже не требуется вводить представления об ионах. Полученные в этом подходе выражения, связывающие ϵ_∞ , макроскопический заряд Z^* , частоты оптических фононов и ω_{dd}^2 , оказываются точным аналогом соответствующих выражений в модели поляризуемых ионов, если вместо ионного заряда Z подставить эффективный ионный заряд Z^i (заряд Сигети). Полученные выражения справедливы для соединений с произвольной ионностью.

Анализируя существующие экспериментальные данные по частотам оптических фононов и значениям ϵ_∞ в кубических кристаллах со структурами $NaCl$ и $CsCl$, Квятковский [58] пришел к выводу, что ответственным за сегнетоэлектрическую неустойчивость полупроводников A^4B^6 является диполь-дипольное взаимодействие. Как следует из формулы (2), существенная роль этого взаимодействия становится возможной благодаря аномальным диэлектрическими свойствами электронной подсистемы ($\epsilon_\infty = 17-45$) в этих полупроводниках. Граничное значение ϵ_∞ , выше которого проявляется неустойчивость ТО-фононов в этих кристаллах, составляет 45.

Причина столь высоких значений ϵ_∞ в полупроводниках A^4B^6 , и, следовательно, низких частот поперечных оптических колебаний, как было пока-

зано в цикле работ Волкова с сотр. [59, 60, 61, 62, 63], лежит в особенностях химической связи и генезисе электронного спектра этих кристаллов.

Расчеты зонной структуры халькогенидов свинца [64, 65] показали, что структура кубических халькогенидов свинца построена в основном на p -орбиталях (из-за сильных релятивистских поправок s -электроны образуют глубокие полностью заполненные зоны и дают малый вклад в образование химической связи). Каждый атом в этой структуре имеет шесть ближайших соседей и в среднем три валентных электрона на атом, т. е. на каждую связь приходится один электрон. Такие p -связи являются ненасыщенными и несут резонансный характер [66], т. е. валентный электрон, осуществляющий химическую связь, проводит часть времени то с одной, то с другой стороны атома. Ненасыщенный характер химической связи определяет ее высокую электронную поляризуемость и является причиной аномально больших значений ϵ_∞ и Z^* (см. также [33]).

Поскольку соединения A^4B^6 обладают низкой ионностью, их электронные свойства гораздо ближе к полуметаллам группы VI , чем к ионным диэлектрикам. Поэтому в работах Волкова с сотр. [60, 61, 62, 63] зонная структура и электронные свойства соединений A^4B^6 рассматривались исходя из аналогии с полуметаллами V группы.

В приближении сильной связи на p -орбиталях эти авторы построили аналитическую модель зонной структуры, в которой была учтена генетическая связь ГЦК-решетки соединений A^4B^6 с простой кубической решеткой металлической прафазы, которая получается в пренебрежении химической неэквивалентностью атомов A и B [60]. Формирование энергетической щели в электронном спектре соединений происходит при включении потенциала ионности, описывающем неэквивалентность атомов A и B . Учет ионности и спин-орбитального взаимодействия стабилизирует кубическую фазу, причем степень стабильности увеличивается с ростом ионности. Напротив, при уменьшении ионности (при переходе от PbS к $GeTe$) «металлизация» электронного спектра кубической фазы полупроводников A^4B^6 проявляется в уменьшении средней энергии между занятыми и пустыми состояниями и сопровождается ростом ϵ_∞ . Авторы приходят к выводу, что сегнетоэлектрическая неустойчивость соединений с низкой ионностью ($SnTe$ и $GeTe$) являются следствием близости кубической фазы этих соединений к «металлическому» состоянию, пределом которого является VI , который кристаллизуется в ромбоэдрической решетке.

Основываясь на этой схеме расчета зонной структуры, авторами были рассчитаны электронный вклад в диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ [61], рассмотрено влияние оптических колебаний решетки и объяснена температурная зависимость ϵ_∞ [62], рассчитаны электронная часть эффективного поперечного заряда Z^* и фононный вклад в статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_0 [63].

В работе [60] Волков и Панкратов обсуждают разнообразие структурных модификаций соединений A^4B^6 с точки зрения развитой ими модели. Они показали, что в зависимости от степени заполнения зон (уровня легирования) возможно появление различных искажений структуры, различающихся

поляризацией неустойчивого оптического фонона: ромбоэдрическое, тетрагональное, ромбическое и триклинное искажение. При низкой концентрации свободных носителей наиболее энергетически выгодной является ромбоэдрическая фаза. Возникновение антисегнетоэлектрической γ -фазы GeTe связывается авторами со смягчением фононов, лежащих на границе зоны Бриллюэна прафазы.

Рассмотрим кратко другие подходы, предлагавшиеся для описания сегнетоэлектрической неустойчивости соединений A^4B^6 .

Вопрос о структурной неустойчивости полупроводников группы A^4B^6 и ее связи с особенностями их химического строения рассматривался также в работах Литтлвуда [67, 68, 69, 70, 71]. Для классификации структур кристаллов с общей формулой $A^N B^{10-N}$ он предложил воспользоваться хорошо зарекомендовавшей себя схемой, предложенной Сент-Джоном и Блохом, в которой «координаты» соединения r'_σ и r_π выражаются через орбитальные радиусы s - и p -электронов атомов А и В:

$$r'_\sigma = r_p^A - r_p^B, \quad r_\pi = (r_p^A + r_s^A) + (r_p^B + r_s^B). \quad (3)$$

Величина r'_σ имеет смысл разницы электроотрицательностей атомов А и В и выражается через разность энергий их p -орбиталей (эта величина характеризует степень ионности кристалла), а r_π определяется средней величиной sp -гибридизации и характеризует степень ковалентности связи.

На рис. 1.2 показано положение различных соединений типа $A^N B^{10-N}$ на диаграмме, построенной в координатах $r'_\sigma - r_\pi$ [67]. На этой диаграмме можно видеть все кристаллические структуры, обнаруженные в полупроводниках A^4B^6 . Из рисунка следует, что в отсутствие ионности при слабой sp -гибридизации энергетически выгодной оказывается ромбоэдрическая фаза (Bi, Sb, As). Включение слабой ионности (атомы А и В неэквивалентны) стабилизирует кубическую фазу (PbS, PbSe, PbTe). При значительной sp -гибридизации более выгодной оказывается ромбическая структура типа GeS. Соединения GeTe и SnTe имеют величину ионности, промежуточную между халькогенидами свинца и элементами V группы, и поэтому в зависимости от температуры они могут находиться либо в кубической, либо в ромбоэдрической фазе. К сожалению, эта диаграмма плохо объясняет последовательность ФП, наблюдаемых в халькогенидах свинца при увеличении давления.

В работе Литтлвуда [70] была построена полуэмпирическая модель ФП из кубической в ромбоэдрическую фазу в соединениях A^4B^6 , в которой зонная структура рассчитывалась методом псевдопотенциала. Используя этот подход, автор рассчитал значения поперечного эффективного заряда Z^* [68, 69], ϵ_∞ [69] и частоту мягкой моды [71], рассмотрел влияние давления на ФП [70]. Вычисленные углы ромбоэдрического искажения и сдвиги подрешеток в GeTe и SnTe [70] неплохо согласуются с экспериментальными данными. В приближении среднего поля им была рассчитана температура ФП в этих соединениях, однако здесь согласие расчетов с экспериментом оказалось гораздо хуже.

Описание сегнетоэлектрической неустойчивости в соединениях A^4B^6 в рамках вибронной теории развивалось в работах Наттори [72], Гиршберга и

Тамарченко [73], Сакаи [74]. Оригинальные подходы были предложены в работах Порода и Фогла [75] и Буссманн-Холдер [76]. Различные аспекты структуры и химической связи в полупроводниках группы A^4B^6 и их взаимоотношение со структурной неустойчивостью обсуждались в цикле работ Эндерса [77].

1.2. Влияние нецентральных примесей и дефектов на сегнетоэлектрические фазовые переходы в кристаллах

1.2.1. Природа и свойства нецентральных примесей

Исследование ФП в соединениях группы A^4B^6 показало, что хотя в ряде из них (SnTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) ФП могут быть удовлетворительно описаны в рамках изложенной в п. 1.1 теории, предполагающей сильное электрон-фононное взаимодействие, некоторые свойства такого хорошо изученного твердого раствора как $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ (теплопроводность, концентрационная зависимость температуры ФП и др.) не укладываются в рамки этой модели.

Для объяснения этих отличий Логачев и Мойжес [5, 78] предположили, что высокосимметричное положение атомов Ge в узлах Pb в решетке PbTe неустойчиво и атомы Ge, немного смещаясь из узлов, становятся нецентральными. Такие примесные атомы замещения, равновесные положения которых смещены из узла решетки, принято называть нецентральными примесями (НП).

Впервые НП были обнаружены в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) в середине 60-х годов [79] (см. также книги [80, 81] и обзор [82]). В этих ионных кристаллах нецентральные примесные атомы (примером которых могут служить атомы Li^+ в KCl) обладают электрическим дипольным моментом. Возможные ориентации диполей определяются симметрией занимаемых ими узлов в решетке и их локальными свойствами, причем существует несколько энергетически эквивалентных смещений НП из узла решетки (отвечающих минимумам многоямного адиабатического потенциала), между которыми возможны тепловые или туннельные перескоки. Таким образом, ориентация дипольных моментов НП не заморожена и они могут переориентироваться во внешних и внутренних полях. В настоящее время известно достаточно большое число НП в разных кристаллах [81].

Для объяснения причин нецентральности атомов предложено несколько подходов. Возникновению нецентральности способствует большая разница ионных радиусов и поляризуемостей замещающих и замещаемых атомов. Уже в первых работах отмечалось, что в ионных кристаллах нецентральное положение атомов малого радиуса становится возможным в результате нарушения баланса между силами поляризации и силами отталкивания [81]. Появление НП в кристаллах с невысокой ионностью или даже в неполярных полупроводниках (примеры таких НП — O и N в Si, N в алмазе) может быть объяснено перестройкой химических связей [83] и связано со стремлением примесного атома малого радиуса, смещаясь из узла решетки, насытить максимальное число своих химических связей.

На возможность объяснения нецентральности примесей особенностями их электронного спектра обратили внимание авторы [84]. Они показали, что если в электронном спектре примесей есть близко расположенные уровни разной четности (например, A_{1g} и F_{1u}), то за счет электрон-фононного взаимодействия адиабатический потенциал примеси может стать многоямным. Рассчитав электронный спектр кластера LiCl_6 в KCl методом МО ЛКАО, они показали, что предложенный ими критерий возникновения нецентральности выполняется для атома Li в KCl .

В работах [85, 86] Томас и Хек исследовали поведение примеси в мягкой решетке. Рассматривая примесь как дефект, локальная восприимчивость которого отличается от восприимчивости решетки, они исследовали динамику изолированного атома примеси и нашли условия возникновения его нецентральности. Они показали, что в кристаллах, где наблюдается заметное смягчение колебаний решетки, достаточно «мягкий» дефект (восприимчивость которого больше решеточной) может образовывать локальную моду, которая, конденсируясь при некоторой температуре, вызывает «локальный ФП» — смещение атома из узла решетки. Ниже этой температуры потенциальная яма для примеси становится многоямной и в динамике примеси появляются два масштаба времени — один, связанный с колебаниями примеси в одной из ям, и другой, связанный с термоактивационными переходами примеси между ямами; высота потенциальных барьеров, разделяющих ямы, изменится в пределах от 5 мэВ (для $\text{KTaO}_3:\text{Nb}$) до 0.09 эВ (для $\text{KTaO}_3:\text{Li}$).

Наряду с тепловыми переориентациями, НП могут переходить из одних положений в решетке в другие также туннельным способом. Эти переходы проявляются в целом ряде физических свойств кристаллов [87] и, в частности, в спектрах оптического поглощения в далекой ИК-области спектра. Интересные эксперименты, доказывающие существенную роль туннелирования и обнаружившие изменение формы адиабатического потенциала примеси под действием гидростатического сжатия, при котором примесь переходила из нецентрального в centrosymmetric положение в узле решетки, проведены на кристаллах $\text{KCl}:\text{Li}^+$, $\text{KBr}:\text{Li}^+$ и $\text{RbCl}:\text{Ag}^+$ в [88, 89, 90].

Исследования НП показали, что наряду с дипольным моментом нецентральные атомы обладают еще и упругим моментом, за счет которого они взаимодействуют с упругими деформациями решетки [81]. Тензор упругого момента характеризуется дилатационной и квадрупольной составляющими, которые могут быть довольно велики ($\Omega \approx 1\text{--}1.5$ эВ) [91]. Квадрупольный момент НП определяет относительное изменение энергий различных минимумов многоямного потенциала при взаимодействии НП с напряжениями решетки.

Чтобы надежно доказать существование НП в кристаллах, обычно проводят их комплексное изучение с помощью диэлектрических методов и таких локальных методов исследования, как ЯМР и ЭПР. В последнее время для изучения положения атомов в решетке начинают использоваться современные рентгеновские методы, хорошо подходящие для изучения локального окружения атомов. Прямое доказательство нецентральности Ge в PbTe было получено в 1987 г. [92] Исламом и Бункером с помощью изучения тонкой

структуры спектров рентгеновского поглощения (EXAFS) в области K -края поглощения Ge и L -края Pb на синхротронном излучении. Было установлено, что как ниже, так и выше T_c атомы Ge смещены из узлов в направлении $\langle 111 \rangle$, а величина смещения составляет $\sim 0.8 \text{ \AA}$.

Рассмотренный выше вопрос о свойствах и природе НП является частью более общего вопроса о влиянии различного рода несовершенств кристалла на ФП. Этот вопрос стал объектом подробного обсуждения в литературе в связи с обнаружением того необычного факта, что динамическая функция отклика для ФП типа смещения в высокосимметричной фазе содержит две компоненты [93]. Одна из них имеет фононный характер и первоначально смягчается в соответствии с теорией мягкой моды, но при температуре несколько выше T_c ее частота выходит на насыщение. Вторая компонента представляет собой чрезвычайно узкий пик вблизи нулевой энергии передачи (т.н. центральный пик), который появляется заметно выше T_c и испытывает критическое возрастание интенсивности при приближении к T_c . Эти результаты свидетельствуют о существовании двух временных масштабов в динамике ФП типа смещения, а не одного, как предполагается в теории мягкой моды.

Одной из причин возникновения центрального пика, как показали авторы [94], может быть взаимодействие мягкой моды со статическими и динамическими дефектами. Гальперин и Варма [95] провели полную классификацию дефектов для того, чтобы иметь возможность описывать динамические свойства реальных кристаллов. За этой работой последовали и другие работы, предлагавшие различные варианты классификации дефектов [86, 96, 97, 98, 99, 100].

Как правило, классификация дефектов основывается на сравнении симметрии потенциала возмущения, вносимого дефектом, и симметрии мягкой моды; кроме того, учитывается протяженность дефектов и возможность перестройки дефектов со временем [93]. Рассмотрим подробнее точечные дефекты. С точки зрения симметрии они разделяются на две группы: 1) дефекты, «нарушающие симметрию» (такие дефекты приводят к появлению локального поля, сопряженного параметру порядка, поэтому их также называют дефектами типа «локальное поле» [99]) и 2) дефекты, «сохраняющие симметрию» (их также называют дефектами типа «локальная температура» [99]). С точки зрения динамики различают замороженные дефекты (переориентацией которых за время эксперимента можно пренебречь) и переориентирующиеся (переполаризуемые) дефекты.

Дефекты, «сохраняющие симметрию», в свою очередь подразделяются на две подгруппы. К первой подгруппе относятся «мягкие» дефекты, которые при высокой температуре сохраняют высокосимметричное положение в узле, а ниже некоторой температуры T_{loc} испытывают «локальный ФП» (см. выше) и переходят в низкосимметричное положение, т.е. становятся дефектами, «нарушающими симметрию». Ко второй подгруппе относят «жесткие» дефекты, сохраняющие свое высокосимметричное положение даже в упорядоченной фазе. Согласно этой классификации, атомы НП следует отнести к

«мягким» дефектам [96, 97].

Леванюк с сотр. [98, 99] развили термодинамический подход к описанию влияния дефектов на ФП второго рода. Вблизи T_c структура кристаллов становится «мягкой», корреляционная длина параметра порядка растет и, следовательно, возрастает размер области, возмущенной дефектом. Считая дефекты не взаимодействующими, авторы рассчитали вызванные ими изменения различных термодинамических величин, интенсивность рассеяния света, затухание ТО- и акустических фононов. Они подтвердили качественные рассуждения авторов [95], показав, что хаотически ориентированные замороженные поляризованные дефекты (типа случайное поле) понижают T_c в кристалле, а переориентирующиеся дефекты — повышают ее.

Когда концентрация дефектов высока или когда корреляционная длина в системе велика (вблизи T_c), корреляционные облака вокруг различных дефектов начинают перекрываться и приближение не взаимодействующих дефектов становится неприменимым. Попытки развития теории кристаллов, содержащих большое число дефектов, были предприняты в [95, 100, 101].

Так, авторы [95] исходили из того, что в кристалле существуют по крайней мере две зоны возбуждений, отвечающих атомам матрицы и атомам дефектов одного типа. Если дефекты «мягкие», то дефектная зона образуется из локальных мод. Конденсация любой моды из этих зон приводит к появлению «истинного» ФП в дефектном кристалле. Однако возбуждения, построенные из локальных мод, в [95] сразу предполагались делокализованными, а вопрос о том, как и при каких условиях происходит их делокализация, не обсуждался.

Авторы работы [86], обсуждая этот вопрос, считают, что взаимодействие мягкой фононной моды и дефектной зоны может происходить по двум сценариям. В одном из них при понижении температуры из-за возрастания перекрытия возмущенных областей вокруг дефектов происходит образование дефектной зоны, конденсация одной из мод которой приводит к возникновению дальнего порядка. В этом случае из-за ангармонизма решетки дальнейшее понижение температуры должно приводить к ужесточению фононной моды (см. также [97]). Такое поведение действительно наблюдалось в $\text{KTaO}_3:\text{Li}$. Во втором варианте дефектная зона и фононная мода сливаются, их взаимодействие вызывает более быстрое понижение частоты фононной моды с понижением температуры, в результате чего ФП в дефектном кристалле происходит при температуре, более высокой по сравнению с температурой ФП в чистой матрице. Эта ситуация, по-видимому, более близка к наблюдаемой в полупроводниках A^4B^6 .

В работах [100, 101] рассматривались сегнетоэлектрические ФП в твердых растворах, в которых концентрация «дефектов» может быть очень велика. Фононный спектр этих кристаллов рассчитывался в приближении когерентного потенциала.

В заключение отметим, что дефекты оказывают существенное влияние и на критическое поведение в окрестности точки ФП. Это влияние подробно исследовалось в целом ряде работ; обсуждение полученных результатов можно найти в обзоре [102].

1.2.2. Кооперативные явления, вызванные нецентральными примесями. Условия появления фазы дипольного стекла, сегнетоэлектрических и сегнетоэластических ФП

Достаточная легкость переориентации дипольных моментов НП, о которой говорилось в п. 1.2.1, позволяет ожидать появления кооперативных явлений, вызванных диполь-дипольным взаимодействием нецентральных примесей, при понижении температуры.

Как показали начатые в середине 60-х годов исследования ЩГК, содержащих переориентирующиеся диполи, при охлаждении кристаллов до температуры T_g , при которой kT_g становится близкой к средней энергии диполь-дипольного взаимодействия, свойства кристаллов сильно изменяются [82, 103]. Так, например, рост диэлектрической проницаемости, следовавший выше T_g закону Ланжевена-Дебая ($\Delta\epsilon \sim 1/T$), около T_g насыщается, а диэлектрическая проницаемость становится сильно зависящей от частоты. Ниже T_g в кристаллах появляются необычные петли диэлектрического гистерезиса; в кристаллах, охлажденных ниже T_g в электрическом поле, после выключения поля наблюдается медленная релаксация остаточной поляризации, логарифмически зависящая от времени. В теплоемкости кристаллов в районе T_g не наблюдается каких-либо особенностей; напротив, обычно наблюдаемая в этих кристаллах аномалия Шоттки, связанная с существованием туннельно расщепленных состояний примесных центров, сильно ослабляется с ростом концентрации примесей. Описанные явления наблюдаются как в кристаллах, содержащих молекулярные группы типа ионов OH^- , так и НП типа ионов Li^+ . Эти и ряд других экспериментов показывают, что при понижении температуры в кристаллах начинает проявляться диполь-дипольное взаимодействие, но сегнетоэлектрическое упорядочение диполей при $T \rightarrow 0$ отсутствует. Рассмотрим возникающее при низких температурах состояние более подробно.

Диполи, хаотически расположенные в решетке, взаимодействуют между собой путем прямого диполь-дипольного взаимодействия, которое описывается гамильтонианом [104]

$$H_{dd} = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^3} [(\mathbf{d}_i^* \mathbf{d}_j^*) - 3(\mathbf{n}_{ij} \mathbf{d}_i^*)(\mathbf{n}_{ij} \mathbf{d}_j^*)], \quad (4)$$

где \mathbf{d}_i^* и \mathbf{d}_j^* — эффективные дипольные моменты, перенормированные за счет поляризации решетки, $\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ — единичный вектор в направлении \mathbf{r}_{ij} , а $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ — расстояние между i - и j -диполями. Из-за того, что диполь-дипольное взаимодействие является знакопеременным и достаточно короткодействующим ($V(r) \sim 1/r^3$), флуктуации локальных полей, действующих на диполи, оказываются сильнее значения среднего поля. Поэтому в системе не возникает сегнетоэлектрического дальнего порядка, а появляется неупорядоченное дипольное состояние, в котором при $T = 0$ диполи ориентированы в случайных направлениях вдоль локальных полей, действующих на них со стороны других диполей. Такое состояние по аналогии со спиновыми стеклами (СС) получило название дипольного стекла (ДС). Невозможность сегне-

тоэлектрического упорядочения хаотически расположенных в решетке диполей при наличии только прямого диполь-дипольного взаимодействия строго доказана в работах [105, 106, 107].

Из этой простой картины следует, что для того, чтобы описать термодинамические свойства ДС, достаточно знать функцию распределения локальных полей $f(E)$. Поскольку эта функция в свою очередь зависит от конфигурации диполей, возникла идея провести некий самосогласованный расчет, который позволил бы описать термодинамические свойства ДС. Простейшим приближением, которое позволяло рассчитать $f(E)$, являлось приближение случайного молекулярного поля [105].

Авторы [108] рассмотрели взаимодействие диполей в рамках этого приближения, учтя, что минимальное расстояние между диполями ограничено постоянной решетки. В этой работе было найдено, что температура T_g степенным образом зависит от концентрации диполей, причем для реальных кристаллов показатель степени близок к 2/3. Параметром порядка m в этом подходе является среднее значение модуля поляризации, индуцированное локальными полями

$$m = \int f(E) \cdot |P(E)| dE. \quad (5)$$

Вблизи T_g поведение $m(T)$ аналогично поведению параметра порядка при ФП второго рода. Характерной особенностью перехода является то, что при T_g на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_0 должен наблюдаться излом. Попытки обнаружить его экспериментально оказались безуспешными. Впоследствии физические ограничения приближения молекулярного поля обсуждались в [82]. В частности, среди недостатков этого подхода отмечали то, что при $T = 0$ он предсказывает отрицательный знак энтропии.

Вопрос о том, можно ли рассматривать изменения, происходящие при T_g , как своеобразный «фазовый переход», остается открытым. Исследования физической близкой ситуации в спиновых стеклах, выполненные Де Алмейда и Таулессом, показали, что приближение молекулярного поля оказывается внутренне противоречивым и явления, происходящие в кристаллах при T_g , следует интерпретировать не как обычный ФП, а как переход из эргодического в неэргодическое состояние (см. обзоры [109, 110]). Авторы показали, что особенностью низкотемпературной фазы является явление вырождения, т. е. такая ситуация, при которой одной и той же конфигурации обменных интегралов соответствует бесконечное число различных реализаций упорядочения спинов. Неэргодичность этого состояния (т. е. неэквивалентность усреднения свойств системы по времени и по гиббсовскому распределению) является непосредственным следствием вырождения, т. к. из-за энергетических барьеров между различными «равновесными» состояниями фазовая траектория не может пройти через все фазовое пространство и усреднение по времени описывает лишь малую часть доступного фазового пространства [110]. Медленные релаксации, которые, как отмечалось выше, наблюдаются в ДС после выключения электрического поля, могут указывать на существование

большого числа таких состояний, разделенных энергетическими барьерами, и в дипольных стеклах.

Казалось бы, возможность сегнетоэлектрического упорядочения в системе случайно расположенных в решетке диполей была исключена. Однако в середине 70-х годов появились предположения о том, что сегнетоэлектрические свойства в кристаллах KTaO_3 , легированных Na и Li, связаны с нецентральностью этих примесей [111].

Теоретически возможность появления сегнетоэлектричества в кристаллах с НП была рассмотрена Вугмейстером и Глинчук в работе [104]. Авторы показали, что в сильно поляризуемых кристаллах кроме прямого диполь-дипольного взаимодействия (4) надо учитывать еще и косвенное взаимодействие диполей. Физически появление этого взаимодействия является результатом того, что каждый из диполей поляризует решетку вокруг себя, а соседние диполи взаимодействуют уже с этой наведенной поляризацией. Появление заметного косвенного диполь-дипольного взаимодействия возможно только в сильнополяризуемых кристаллах, в которых решетка оказывается достаточно «мягкой». Степень этой «мягкости», как показано в [104], характеризуется радиусом корреляции $R_c = v/\omega_0$, выражаемым через коэффициенты v и ω_0 в законе дисперсии ТО-фононов ($\omega^2(q) = \omega_0^2 + v^2q^2$). В п. 1.1 мы видели, что из-за специфики химической связи в полупроводниках группы A^4B^6 для них характерны малые значения ω_0^2 , а следовательно, и большие R_c (порядка 10 Å).

Гамильтониан косвенного диполь-дипольного взаимодействия имеет вид [104]

$$H_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha,\beta} K_{ij}^{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{d}_{i\alpha} \mathbf{d}_{j\beta}, \quad (6)$$

где α и β — декартовы координаты, а $K_{ij}^{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_{ij})$ — константа косвенного диполь-дипольного взаимодействия, которая в сильнополяризуемых кристаллах зависит от расстояния r между диполями как

$$K^{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{\epsilon_0} \left\{ - \left(\frac{2}{3} \frac{e^{-r/R_c}}{rR_c^2} + \frac{4\pi}{3V} \right) \delta_{\alpha\beta} + \right. \\ \left. + (\delta_{\alpha\beta} - 3n_\alpha n_\beta) \cdot \left[\frac{1}{r^3} - e^{-r/R_c} \left(\frac{1}{r^3} + \frac{1}{r^2 R_c} + \frac{1}{3rR_c^2} \right) \right] \right\}. \quad (7)$$

Здесь V — объем кристалла, а $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера. Из (7) следует, что вид $K_{\alpha\beta}(r)$ существенно зависит от свойств среды. В слабо поляризуемых кристаллах, в которых R_c меньше минимального расстояния r_{\min} между узлами, занимаемыми диполями, гамильтониан приводится к виду (4). В сильнополяризуемых кристаллах, в которых $R_c > r_{\min}$, при небольших расстояниях между диполями появляется новая, изотропная часть взаимодействия, которая стремится выстроить диполи параллельно и к тому же медленнее спадает с расстоянием, чем взаимодействие (4).

Поскольку среднее расстояние между диполями определяется их концентрацией, то понятно, что при достаточно высокой концентрации диполей среднее значение локального поля будет превышать его флуктуации и тогда во всем кристалле возможно установление дальнего порядка. Численные расчеты, подтверждающие этот вывод, были выполнены Вугмейстером [112] в приближении среднего поля. Критическая концентрация НП, при которой происходит появление сегнетоэлектрической фазы, определяется из соотношения $x_c \cdot R_c^3 \approx 0.013$ для трехкомпонентного параметра порядка и разумно согласуется с экспериментом. Близкое значение $x_c \cdot R_c^3 \approx 1/47$ было получено в работе [113], где кроме того отмечалось, что затухание ТО-фононов может препятствовать установлению сегнетоэлектрического дальнего порядка при малых $x_c \cdot R_c^3$.

В работе [114] Вугмейстер и Стефанович предложили вариант теории случайного молекулярного поля, в которой преодолены некоторые недостатки предшествующих теорий и которая подходит для описания концентрационного ФП в системах с НП и позволяет, кроме того, описать кооперативные явления, происходящие в кристаллах при $x < x_c$.

Вугмейстер и Косевич [115] рассмотрели особенности кооперативного взаимодействия НП на поверхности сильнополяризуемого кристалла. Интересно, что это взаимодействие оказывается даже несколько сильнее, чем в объеме кристалла; оно может приводить к появлению поверхностного сегнето- и пьезоэлектричества.

Трудности в объяснении ряда экспериментальных результатов, полученных на кристаллах, содержащих атомы НП, стимулировали Глинчук и Смолянинова [116, 117] рассмотреть эффекты, возникающие в кристаллах в результате взаимодействия квадрупольных упругих моментов НП. Гамильтониан этого взаимодействия имеет вид

$$H = - \sum_{i, \alpha, \beta} \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i) u_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i), \quad (8)$$

где $\Omega_{\alpha\beta}$ — тензор упругого момента НП, а $u_{\alpha\beta}$ — тензор локальной деформации в узле с радиус-вектором \mathbf{r}_i , занятом НП.

В работе [116] авторы рассмотрели взаимодействие упругих моментов НП через поле акустических и оптических фононов (в последнем случае упругие моменты взаимодействуют с деформацией, вызванной электрострикцией: $u_{\alpha\beta} = q_{\alpha\beta\gamma\delta} P_\gamma P_\delta$) и показали, что в сильно поляризуемых кристаллах наряду со знакопеременными слагаемыми в гамильтониане взаимодействия упругих моментов НП, вызванными взаимодействием через акустические и оптические фононы, появляется дальнедействующее слагаемое ($V(r) \sim 1/r^2$), вызванное взаимодействием через мягкие оптические фононы, которое при определенных условиях может приводить к сегнетоэластическому упорядочению НП. При приближении к температуре этого ФП должно наблюдаться смягчение одной из акустических мод, а сама температура должна изменяться пропорционально концентрации НП в степени 2/3.

В работе [117] рассмотрены условия возникновения сегнетоэластического ФП в системе НП с учетом конкуренции знакопостоянного оптического и знакопеременных акустических и оптических членов взаимодействия. Гамильтониан этого взаимодействия отвечает модели Поттса со случайными полями, решение которого допускает ФП первого рода при условии

$$\left(\frac{\Omega_{\parallel} - \Omega_{\perp}}{\Omega_{\parallel} + 2\Omega_{\perp}} \right)^2 > \frac{G}{nR_c^3} \left(\frac{R_c}{a} \right), \quad (9)$$

где Ω_{\parallel} и Ω_{\perp} — собственные значения тензора $\Omega_{\alpha\beta}$, n — концентрация НП, a — параметр решетки, $G \approx 1$. При меньшей концентрации НП в системе должно возникать состояние квадрупольного стекла.

Таким образом, взаимодействие НП в сильно поляризуемых решетках определяется соотношением их дипольных и упругих моментов. Для НП, обладающих большим упругим и малым дипольным моментами (примером такой НП может быть Na в KTaO₃), эффекты квадрупольного взаимодействия становятся преобладающими и могут приводить к довольно необычным свойствам таких кристаллов [118].

Сопоставим теперь некоторые физические свойства кристаллов Pb_{1-x}Ge_xTe (в которых, как отмечалось в п. 1.2.1, сегнетоэлектрический ФП индуцирован НП), с предсказаниями теории кооперативных явлений в кристаллах с НП.

На рис. 1.3 представлена зависимость $T_c(x)$ для твердого раствора Pb_{1-x}Ge_xTe. Эта зависимость наилучшим способом аппроксимируется кривой $T_c(x) = A(x - x_c)^\beta$ с параметрами $A = 1150$ К, $\beta = 0.68$ и пороговой концентрацией $x_c = 0.005$ [119]. Степенная зависимость с близким значением β описывает и данные для K_{1-x}Li_xTaO₃ [120].

Первые теоретические расчеты зависимости $T_c(x)$ были выполнены Вугмейстером и Глинчук [121], рассматривавшими кристалл с НП как систему с псевдоспин-фононной связью, в которой диполи взаимодействуют через поле мягких оптических фононов (с бесконечным радиусом взаимодействия). Полученная в этой работе зависимость оказалась $T_c(x) \sim x^{1/2}$. Учет ангармонизма решетки, проведенный Вугмейстером в работе [122], ослаблял концентрационную зависимость до $x^{1/3}$, что было связано с «ужесточением» решетки при введении в нее примесей. Видно, что предсказания этого теоретического подхода заметно отличаются от эксперимента.

Почти одновременно попытка описать свойства Pb_{1-x}Ge_xTe в рамках модели псевдоспин-фононной связи с учетом туннелирования была предпринята Катаямой и Муразе [123]. Для простоты авторы рассмотрели изинговский случай (ионы Ge могут занимать одно из двух положений вдоль выделенного направления $\langle 111 \rangle$). Расчетная кривая $T_c(x)$ соответствовала наблюдаемой зависимости при учете изменения частоты ТО-фонона с температурой и составом. Чтобы получить экспериментально наблюдаемое значение критической концентрации x_c , авторам пришлось ввести неожиданно большую величину энергии туннелирования Δ (20 К), которая была на порядок выше,

чем в KCl:Li. Это кажется удивительным, так как масса туннелирующего атома Ge на порядок превышает массу атома Li.

Проведенные в последующих работах [82, 112, 124] оценки условий применимости использованного выше приближения среднего поля показали, что заметные отклонения от теории среднего поля из-за сильного конфигурационного беспорядка проявляются при $x \cdot R_c^3 < 0.1$, т. е. при концентрации НП, почти на порядок превосходящей x_c . Это означает, что приближение среднего поля не годится для описания свойств кристаллов в наиболее интересной области концентраций НП.

Литвинов [120] предложил воспользоваться подходами, развитыми в теории протекания [125], для нахождения зависимости $T_c(x)$ для НП, взаимодействие между которыми описывается короткодействующим потенциалом $V(r) = V_0 \exp(-r/R_c)/r$ (см. формулу (7)). Было показано, что в виртуальных сегнетоэлектриках, в которых $R_c \sim T^{-1/2}$, зависимость $T_c(x)$ имеет вид $T_c(x) \sim x^{2/3}$ и хорошо согласуется с экспериментальными данными для $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ и $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$. Рассчитанное в [120] с учетом эффектов туннелирования НП значение $x_c = 0.001$ оказалось меньше, чем в эксперименте ($x_c = 0.005$), что, возможно, связано с тем, что в расчетах не учитывалась анизотропная часть потенциала взаимодействия диполей. К сожалению, это ограничение не позволяет рассматривать область пороговых концентраций и в этом подходе.

Заметим, что обсуждая появление нелинейной зависимости $T_c(x)$, мы не можем не отметить группу работ, в которой эта нелинейность связывалась с проявлением квантовых эффектов (см. обзор [126]). В кристаллах с невысокими T_c учет спектра нулевых флуктуаций квантовой системы оказывается важным, так как они, как и классические критические флуктуации, имеют тенденцию подавлять T_c . В области квантовых флуктуаций зависимость T_c от внешнего параметра (которым может быть и состав твердого раствора) описывается формулой $(x - x_c)^{1/2}$.

В заключение рассмотрим интересную интерпретацию данных работы [127], в которой на температурных зависимостях теплоемкости $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ наблюдались «двойные» аномалии. Для объяснения этих кривых в работе [128] была развита теоретическая модель, согласно которой при охлаждении кристалла при некоторой температуре T_1 в нем происходит ФП первого рода, при котором резко (скачком) возрастает концентрация НП; выигрыш энергии при этом обеспечивается за счет косвенного диполь-дипольного взаимодействия возникающих НП. При более низкой температуре T_2 дипольные моменты НП упорядочиваются и в кристаллах происходит сегнетоэлектрический ФП 2-го рода. Очевидно, что эта модель близка к разобранный выше модели «локального ФП» [85], хотя результаты [128] получены в рамках термодинамического подхода.

Приведенные в этом разделе результаты показывают, что атомы нецентральных примесей действительно могут определять сегнетоэлектрические свойства в некоторых твердых растворах A^4B^6 . Однако ни эффекты, связанные с возможностью появления фазы дипольного стекла (при концентрациях

НП вблизи и ниже порога сегнетоэлектрического упорядочения), ни эффекты, связанные с проявлением упругих моментов НП, экспериментально не изучены. Поскольку кристаллические матрицы PbTe, PbSe и PbS относятся к сильнополяризуемым, то не исключено, что атомы Ge являются не единственными НП в соединениях A^4B^6 , что требует дальнейшего изучения таких систем и поиска новых кристаллов, в которых сегнетоэлектрические ФП также были бы индуцированы НП.

1.3. Проявление сегнетоэлектрических ФП в физических свойствах полупроводников группы A^4B^6

В настоящем разделе мы рассмотрим наиболее важные, на наш взгляд, литературные данные об особенностях физических свойств соединений A^4B^6 и их тройных твердых растворов, вызванных происходящими в них сегнетоэлектрическими ФП. Цель этого раздела — обсудить важные для последующего обсуждения особенности используемых методик исследования и дать представление о специфике проявления ФП в кристаллах, содержащих нецентральные примеси. Поэтому основное внимание будет уделено свойствам тройного твердого раствора $Pb_{1-x}Ge_xTe$ — единственного известного к началу работы полупроводника группы A^4B^6 , ФП в котором связан с нецентральными атомами Ge.

Фазовый переход в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ исследовался различными методами. Он был обнаружен и впервые исследован рентгеновскими методами в работе [129], где была найдена зависимость температуры ФП (T_c) от содержания германия (рис. 1.3). Было показано, что ФП в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ является переходом 2-го рода и происходит из кубической в ромбоэдрическую фазу. Последующие исследования температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости [130, 131, 132] позволили доказать сегнетоэлектрический характер этого ФП.

Важная информация о ФП в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ была получена из изучения фононного спектра. Прямые данные о частотах оптических колебаний с $q = 0$ дают эксперименты по рамановскому рассеянию света, которые были проведены в [25, 133, 134] и подтвердили наличие сегнетоэлектрического ФП в $Pb_{1-x}Ge_xTe$. В кубической фазе трехкратно вырожденная мягкая мода симметрии F_{1u} неактивна в спектрах комбинационного рассеяния; ниже T_c в спектрах появлялись рамановски активные моды A_1 и E , свидетельствующие о потере кристаллом центра инверсии и снятии вырождения. Смягчение ТО-фонона наблюдалось и в спектрах отражения в далекой ИК-области [38, 135], откуда также следовал вывод о сегнетоэлектрическом характере ФП в $Pb_{1-x}Ge_xTe$.

Изменения, происходящие в спектре оптических колебаний, отражаются и на спектре акустических колебаний как изменение скорости звука. Измерения температурных зависимостей скорости продольного (вдоль оси $\langle 100 \rangle$) и поперечного звука в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ обнаружили их скачкообразное изменение

в окрестности T_c [133]. Эти эксперименты показали, что между акустическими и оптическими фононами существует сильная электрострикционная связь. Анализ аномалий упругих модулей в совокупности с данными о сдвиговой деформации из [129] позволил авторам [133] вычислить все параметры, необходимые для описания ФП в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ в рамках феноменологической теории Ландау.

Измерения теплоемкости $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, проведенные в работе [136], обнаружили скачок теплоемкости в районе T_c , предсказываемый теорией Ландау, величина которого была близка к рассчитанному на основе параметров, найденных в [133]. Используя дифференциальную калориметрию, авторы [127] обнаружили ниже T_c дополнительную особенность с максимумом около 18 К, которая интерпретировалась ими как аномалия Шоттки и объяснялась туннельным движением нецентральных атомов Ge между эквивалентными положениями в ромбоэдрической фазе.

Прямое доказательство нецентральности атома Ge в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, как уже отмечалось выше, было получено путем изучения тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (EXAFS) Исламом и Бункером на K -крае поглощения Ge [92]. Эти исследования показали, что атомы Ge смещены на 0.7–0.8 Å из узла решетки в направлении $\langle 111 \rangle$ как выше, так и ниже температуры ФП. Ниже T_c вся решетка испытывает ромбоэдрическое искажение, которое можно наблюдать и по искажению длин связей Pb-Te.

Изменения в электронной структуре $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ при ФП исследовались оптическими [137, 138, 139] и магнетооптическими [140] методами; искажение формы поверхности Ферми изучалось с помощью эффекта Шубникова-де-Гааза [139] и по осцилляциям скорости звука в магнитном поле [141, 142]. Большое число экспериментальных работ было посвящено исследованию сегнетоэлектрических ФП в полупроводниках группы A^4B^6 с помощью изучения особенностей на температурных зависимостях удельного сопротивления и дифференциальной емкости p - n -переходов. Поскольку эти методы будут широко использованы в настоящей работе, сейчас мы более подробно обсудим результаты этих исследований и теорию этих явлений.

1.3.1. Аномальное рассеяние носителей и дополнительное низкотемпературное рассеяние в кристаллах, испытывающих ФП

Среди большого числа работ, посвященных исследованию твердых растворов на основе соединений A^4B^6 в области ФП, для нас особый интерес представляют работы по изучению особенностей, проявляющихся в рассеянии свободных носителей в этих материалах вблизи T_c . Мы покажем, что в полупроводниках A^4B^6 , обычно обладающих высокой электропроводностью, исследование температурных зависимостей удельного сопротивления позволяет получить информацию, качественно близкую к получаемой из обычных диэлектрических измерений в высокоомных сегнетоэлектриках.

Впервые увеличение рассеяния носителей в окрестности температуры ФП было обнаружено группой японских авторов на температурных зависимостях удельного сопротивления $\rho(T)$ в SnTe [52, 143]. Эта особенность, проявляв-

шаяся как слабый пик на кривых $\rho(T)$, была названа пиком аномального рассеяния. Позже аналогичные пики аномального рассеяния наблюдались в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [31, 144] и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [31, 39] (рис. 1.4). Поскольку во всех указанных кристаллах концентрация свободных носителей практически не зависела от температуры, а температура, при которой появлялся пик, соответствовала температуре ФП T_c , определенной другими методами, то увеличение γ указывало на существование какого-то дополнительного канала рассеяния носителей в этих материалах, связанного с ФП.

В работе [143] появление пика аномального рассеяния объяснялось рассеянием носителей на мягких ТО-фононах, вклад от которых оказывается максимальным при T_c из-за уменьшения частоты мягкой моды. Сравнение расчетов с экспериментальными данными для SnTe [143] показало, что количественное согласие получается при константе оптического деформационного потенциала, равной $\Xi \approx 10$ эВ. Автор [145] провел более последовательные расчеты и нашел, что наилучшее согласие с опытом получается при $\Xi = 2.1$ эВ, обратив попутно внимание на примерно 12-кратное расхождение константы, описывающей дисперсию ТО-фононов, при которой получалось наилучшее описание формы пика, и константы, найденной из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов. Это несоответствие стимулировало дальнейшее развитие теории аномального рассеяния. Описывая происходящий в кристаллах ФП в рамках вибронной теории, Катаяма и Миллс [146] построили наиболее полную теорию аномального рассеяния в соединениях группы A^4B^6 . Они рассчитали вклады в аномальное рассеяние не только от оптических, но и от акустических мод, которые из-за электрострикционной связи с ТО-фононами могут также иметь особенность при T_c . Было показано, что в широком диапазоне концентраций свободных носителей основной вклад в аномальное рассеяние дают ТО-фононы, вклад ТА-фононов может оказаться заметным только при очень высокой концентрации носителей. Сравнение расчетов с экспериментом на SnTe показало, что количественное согласие получается при константе оптического деформационного потенциала $\Xi = 5$ эВ. Развитая модель неплохо описывает экспериментальные данные и в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [147], однако в приложении к $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ требует слишком больших констант деформационного потенциала (20–48 эВ) [31].

Аномальное рассеяние электронов на мягких ТО-фононах рассматривалось Леванюком и Епифановым [148] с симметричной точки зрения. Авторы описывали оптические колебания в кристалле в приближении непрерывной среды, а взаимодействие электронов с ними — в рамках метода эффективной массы. Вид гамильтониана находился из соображений симметрии, а константы взаимодействия выражались через микроскопические параметры кристалла и оценивались из соображений размерности. Были найдены условия, при которых возможно рассеяние носителей, обусловленное линейным и квадратичным по поляризации взаимодействием с ТО-фононами. В пренебрежении вырождением зон для кубических кристаллов A^4B^6 , в которых экстремумы зон находятся в L -точках зоны Бриллюэна, разрешены оба (линейное и квадратичное) взаимодействия, причем вклады обоих механизмов в рассеяние могут быть одного порядка величины. Гамильтониан линейного по

поляризации взаимодействия имеет вид

$$H_{\text{int}}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = g_1(\mathbf{q} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{P}_q \cdot \mathbf{n}), \quad (10)$$

где g_1 — константа взаимодействия, \mathbf{P}_q — Фурье-образ флуктуации поляризации, \mathbf{k}', \mathbf{k} — волновые вектора электрона после и до рассеяния, $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, а \mathbf{n} — единичный вектор в направлении \mathbf{k}_0 .

Гамильтониан взаимодействия, квадратичного по поляризации, в координатном представлении имеет вид

$$H_{\text{int}}(\mathbf{r}) = g_2 \cdot P^2(\mathbf{r}), \quad (11)$$

где g_2 — константа квадратичного взаимодействия.

По мнению тех же авторов [149], рассмотренная ранее модель Катаямы [145] имеет существенные недостатки: 1) гамильтониан, описывающий взаимодействие электронов с ТО-фононами, не удовлетворяет условию инвариантности; 2) при расчетах пренебрегалось существенным для соединений A^4B^6 спин-орбитальным взаимодействием. Однако как было показано Епифановым [150], учет спинового вырождения зон в кубической фазе полупроводников группы A^4B^6 разрешает и механизм взаимодействия, рассмотренный в [146].

В работах [148, 150] приведены формулы для расчета времен релаксации носителей для обоих механизмов рассеяния в невырожденных полупроводниках. Эти выражения нетрудно переписать для случая вырожденной статистики. Из этих формул следует, что температурная зависимость аномального рассеяния определяется температурной зависимостью эффективной диэлектрической проницаемости, получающейся путем усреднения $\epsilon(q, T)$ по интервалу волновых векторов q порядка волнового вектора электрона на уровне Ферми k_F . Отсюда следует, что по своей информативности измерения аномального рассеяния приближаются к информативности традиционных диэлектрических измерений сегнетоэлектриков.

Не приводя полных формул, ограничимся наиболее важными для дальнейшего зависимостями $\Delta\rho$ при $T = T_c$ от концентрации носителей, которые для линейного и квадратичного взаимодействия имеют вид:

$$\Delta\rho^{(1)} \sim m^* k T_c n^{-2/3}, \quad \Delta\rho^{(2)} \sim m^* (k T_c)^2 n^{-1}, \quad (12)$$

где m^* — эффективная масса носителей, k — постоянная Больцмана, а n — концентрация свободных носителей.

Трудности в объяснении большой величины аномалии при T_c в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ требовали рассмотрения других возможных механизмов аномального рассеяния. Таким механизмом может быть рассеяние электронов на поляризованных дефектах [151].

В работах [149, 150, 151] рассматривалось аномальное рассеяние носителей на замороженных поляризованных дефектах, влияние которых на решетку описывалось на основе предложенной в [98, 99] модели (см. п. 1.2). Возрастание рассеяния по мере приближения к точке ФП в этом случае связано с

возрастанием размера возмущенной поляризованным дефектом области кристалла (характерным размером которой является корреляционная длина ξ , которая при приближении к T_c изменяется как $\xi \sim |T - T_c|^{-1/2}$). При этом амплитуда аномального рассеяния при $T = T_c$ равна

$$\Delta\rho \sim N_d \eta^4 n^{-4/3}, \quad (13)$$

где N_d — концентрация поляризованных дефектов, а η — значение параметра порядка на ядре дефекта.

Исследования Йаранери и др. [152] обратили внимание на существование еще одной особенности на кривых $\rho(T)$ — низкотемпературного рассеяния, которое наблюдалось в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с малым содержанием германия и отсутствовало в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. В образцах $p\text{-Pb}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}$ в области температур 15–22 К (ниже $T_c = 37$ К) авторы наблюдали участок, на котором значение ρ логарифмически возрастало с понижением температуры (рис. 1.5,а). Появление логарифмической зависимости (аналогичной известной в магнетиках как эффект Кондо) объяснялось авторами проявлением псевдоэффекта Кондо — рассеяния носителей на нецентральных атомах Ge, которое сопровождается их туннелированием в другое нецентральное положение. Теория такого рассеяния на дефектах, занимающих несколько положений в аморфных материалах, была развита Кокреном и др. [153].

Заметим, что Такаока и Муразе наблюдали похожее низкотемпературное рассеяние в $p\text{-Pb}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}$ ($T_c = 35$ К) на два года раньше [31], но его природу не обсуждали.

В работе [154] была изучена эволюция температурных зависимостей $\rho(T)$ в монокристалле $p\text{-Pb}_{0.985}\text{Ge}_{0.015}\text{Te}$, в котором температура T_c постепенно понижалась от 48 К до нуля с помощью вестороннего сжатия. На низкотемпературном участке кривых $\rho(T)$ наблюдались две компоненты (рис. 1.5,б): одна, отвечающая пику аномального рассеяния, и другая, связанная с дополнительным низкотемпературным рассеянием. Как видно из рисунка, с ростом давления (при понижении T_c) первая компонента ослабляется и исчезает при $T_c \rightarrow 0$, а вторая — напротив, увеличивается. Изучение осцилляций Шубникова-де-Гааза, выполненные при давлениях, при которых пик аномального рассеяния исчезал, подтвердили отсутствие искажений кубической структуры. Это свидетельствует о том, что дополнительное низкотемпературное рассеяние непосредственно не связано с ФП.

В качестве возможных объяснений появления низкотемпературного возрастания ρ авторы [154] называют локализацию носителей, которая может быть вызвана несколькими причинами, и рассеяние носителей на флуктуациях при $T \rightarrow 0$. Первое объяснение однако предполагает сильную температурную зависимость постоянной Холла, которая в эксперименте отсутствует [119], а второе оказывается довольно странным, т. к. тепловые флуктуации при понижении температуры должны были бы ослабевать. В работе также обсуждается возможность рассеяния носителей на нулевых колебаниях. В последующей работе тех же авторов [155] как одну из причин возрастания ρ с понижением температуры они рассматривают псевдоэффект Кондо.

На основании измерений температурных зависимостей $\rho(T)$ и коэффициента Холла в p - $\text{Pb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$ авторы [156] делают вывод, что в твердых растворах с невысокой температурой T_c преобладает псевдо-кондовский механизм рассеяния. С помощью этого механизма авторы пытаются объяснить и появление пика аномального рассеяния в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, объясняя его появление тем, что наблюдаемое выше T_c логарифмическое возрастание ρ при T_c резко ослабляется, поскольку появляющееся в кристалле выделенное направление нарушает симметрию многоямого потенциала и (при энергиях расщепления, сравнимых с энергией туннелирования) ослабляет туннелирование. Авторы пытаются аргументировать свой вывод тем, что высокотемпературное крыло пика аномального рассеяния можно аппроксимировать логарифмической кривой. Однако узкий температурный интервал наблюдения этой зависимости ($\Delta T/T_c \approx 10\%$) не позволяет серьезно говорить о такой зависимости.

Подробное изучение низкотемпературной особенности на кривых $\rho(T)$ в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ n - и p -типа проводимости проводилось в [119]. Здесь впервые сравнивались низкотемпературные особенности в образцах разного типа проводимости. Было выяснено, что в образцах обоих типов проводимости с достаточно высокой концентрацией Ge ($T_c > 50$ К) низкотемпературная особенность отсутствует. В образцах обоих типов проводимости с невысокими T_c (19–27 К) наблюдались и аномальное рассеяние, и низкотемпературная особенность. Температурная зависимость низкотемпературного рассеяния в образцах с $x = 0.008$ – 0.01 имела вид кривой с одним максимумом при ≈ 10 К, а в образце с $x = 0.006$ ($T_c < 0$) ρ возрастало с понижением температуры от 20 К вплоть до самой низкой температуры. Изучение эффекта Шубникова-де-Гааза показало, что образец с $x = 0.006$ при 4 К находится в кубической фазе. Поскольку концентрация носителей при низкой температуре не зависела от температуры, появление этой особенности говорит о существовании дополнительного рассеяния в образцах. Авторы считают, что в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ обоого типа проводимости с низкими T_c низкотемпературное рассеяние происходит по псевдо-кондовскому механизму [152], а ослабление этого рассеяния при $T < T_c$ аналогично известному ослаблению эффекта Кондо в магнитном поле.

Расчеты низкотемпературного вклада в удельное сопротивление в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ в предположении о рассеянии носителей на нецентральных атомах Ge, туннелирующих между двумя эквивалентными положениями, были проведены в работе [157]. Авторы рассматривали нецентральный атом как двухуровневую систему и использовали подход, предложенный Кондо в работе [158]. Ниже T_c в расчетах учитывалось изменение энергий минимумов потенциальной ямы, вызванное появлением дальнего порядка. Рассчитанная почти логарифмическая температурная зависимость $\rho(T)$ хорошо согласовывалась с экспериментальными данными для $\text{Pb}_{0.994}\text{Ge}_{0.006}\text{Te}$ ($T_c < 0$) из работы [119]. В кристаллах, испытывающих ФП, вблизи T_c на расчетных кривых $\rho(T)$ появлялся максимум.

Изучение температурных зависимостей $\rho(T)$ в эпитаксиальных пленках состава $\text{Pb}_{0.96}\text{Ge}_{0.04}\text{Te}$, проведенные Дмитриевым и др. [159], обнаружило

существенное уменьшение дополнительного рассеяния, наблюдавшегося ниже 30 К, при увеличении напряженности электрического поля от 0.4 до 20 В/см. Авторы связывали это явление с подавлением псевдоэффекта Кондо электрическим полем. В этих измерениях однакостораживает, во-первых, то, что псевдоэффект Кондо появлялся намного ниже температуры ФП (судя по значению x , $T_c = 120$ К), а во-вторых, то, что при этом наблюдалось сильное общее уменьшение сопротивления пленки (в 7 раз), которое может указывать на электрическую неоднородность пленок или влияние контактов. Подобное влияние электрического поля на зависимости $\rho(T)$, появление S-образных вольт-амперных характеристик и гистерезисных явлений в объемном образце $\text{Pb}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}\text{Te}$ с оловянными контактами наблюдалось ранее в работе [160].

Таким образом, на температурных зависимостях $\rho(T)$ в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ экспериментально наблюдаются две особенности — пик аномального рассеяния и низкотемпературное рассеяние. Высказаны предположения относительно их возможных причин, однако детали механизмов рассеяния, в особенности низкотемпературного рассеяния, остаются не вполне ясными. В частности, остается непонятным, почему возрастание ρ часто наблюдается ниже температуры ФП: согласно теории эффекта Кондо, выделенное поле должно подавлять рассеяние.

1.3.2. Влияние сегнетоэлектрических ФП на электронный спектр и оптические свойства полупроводников A^4B^6

Модели, объясняющие возникновение сегнетоэлектричества в кристаллах в рамках зонного подхода (см. п. 1.1), предсказывают, что перестройка фононного спектра кристалла одновременно должна изменять и электронную структуру кристалла. Начатые в 60-х годах исследования полупроводников-сегнетоэлектриков действительно показали, что вблизи точки ФП 2-го рода на температурной зависимости ширины запрещенной зоны E_g появляется излом, а для ФП 1-го рода характерны скачок E_g и появление гистерезиса [161]. В этом разделе мы рассмотрим, как сегнетоэлектрические ФП влияют на электронный спектр полупроводников группы A^4B^6 .

Известно, что валентная зона и зона проводимости в кубических халькогенидах свинца описываются многоэллипсоидальной моделью, в которой экстремумы зон расположены в L -точках зоны Бриллюэна [3]. Понижение симметрии решетки при ФП (см., например, [162]) должно снимать четырехкратное вырождение L -долин и при ромбоэдрическом искажении должны появляться одна T -долина и три эквивалентные L -долины.

Изучение кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с помощью магнетоплазменного отражения [140], магнетофононного [163] и циклотронного резонанса [163, 164] показало, что выше T_c (в кубической фазе) зонная структура $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ не отличается от структуры PbTe , а ниже T_c происходит ее изменение, аналогичное описанному выше. Во всех работах отмечается яркое проявление доменной структуры. На основании полученных данных в этих работах были рассчитаны эффективные массы и коэффициенты анизотропии вблизи краев

зон в ромбоэдрической фазе и показано, что особенно сильные изменения эффективных масс наблюдаются в T -долинах.

Бангерт [165] в рамках $k \cdot p$ -метода впервые количественно описал изменения энергетического спектра полупроводников группы A^4B^6 , вызванные сегнетоэлектрическим ФП в ромбоэдрическую фазу. Ниже T_c симметрия состояний зоны проводимости и валентной зоны понижается от D_{3d} до C_{3v} в T -точке и до C_s в L -точках. В результате относительного смещения подрешеток происходит потеря кристаллом центра инверсии, и, как следствие этого, снятие крамерсова (по спине) вырождения зон. При этом каждый эллипсоид расщепляется на две поверхности яблокообразной формы, условно обозначаемые «спин вверх» и «спин вниз». Для T -долины эти поверхности обладают аксиальной симметрией; минимум зоны сдвигается из T -точки перпендикулярно оси 3-го порядка (оставаясь на поверхности зоны Бриллюэна) на расстояние, пропорциональное сдвигу подрешеток. В L -точке искажение зонной структуры оказывается еще более сложным.

Расчет изменений закона дисперсии $E(k)$ с учетом оптической (смещение подрешеток) и акустической (ромбоэдрическое искажение решетки) деформаций при сегнетоэлектрическом ФП в соединениях A^4B^6 был независимо проведен в работе [139].

Изучение эффекта Шубникова-де-Гааза [139], осцилляций скорости звука в магнитном поле [141, 142] и высокочастотного поверхностного импеданса [142] подтвердили предсказания об изменении электронного спектра вблизи краев зон в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ при сегнетоэлектрическом ФП. В фазе C_{3v} наблюдались квантовые осцилляции от энергетических поверхностей более чем трех типов. Исследования осложнялись присутствием в образцах доменов разной ориентации. Из периода осцилляций была получена информация о перераспределении носителей между T - и L -долинами зоны проводимости и валентной зоны. Оказалось, что экстремумы T -долин по энергии лежат выше экстремумов L -долин, а энергетический зазор ΔE между экстремумами в образце с $x = 0.015$ при 4.2 К составляет 4–8 мэВ для зоны проводимости и 5–10 мэВ для валентной зоны [139]. В работе [142] для ряда образцов p - $Pb_{1-x}Ge_xTe$ с $x < 0.034$ были определены значения ΔE , которые достигали 18 мэВ в образце с наибольшей концентрацией германия.

До сих пор мы обсуждали эксперименты, свидетельствующие об изменении энергетического спектра в одной из зон. Перейдем теперь к обсуждению оптических экспериментов, которые чувствуют изменения, происходящие в обеих зонах. Сложность интерпретации этих экспериментов связана с тем, что величины матричных элементов, описывающих искажения электронного спектра, в принципе различны для зоны проводимости и валентной зоны, и поэтому прямозонный в кубической фазе полупроводник может стать непрямозонным в ромбоэдрической фазе. Кроме того, в ромбоэдрической фазе могут также измениться и правила отбора для оптических переходов.

Одной из наиболее важных характеристик полупроводников является их оптическая ширина запрещенной зоны E_g . В первых исследованиях $Pb_{1-x}Ge_xTe$ изменение E_g с температурой и составом определялось по длине волны лазерного излучения [137, 166] и по краю фотоответа p - n -переходов

[137, 167]. Было установлено, что с увеличением x ширина запрещенной зоны возрастает, а при изменении температуры она проходит через минимум при некоторой температуре, близкой к T_c (рис. 1.6), т.е. около T_c знак температурного коэффициента dE_g/dT изменяется. Излом на зависимости $E_g(T)$, как мы отмечали выше, характерен для сегнетоэлектрических ФП второго рода [161].

Более подробные зависимости $E_g(x, T)$ в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ были получены из измерений спектров оптического поглощения в [25, 135, 138, 139, 168, 169] и магнетооптических экспериментов [170], проводившихся как на объемных образцах, так и на эпитаксиальных пленках. Эти работы подтвердили результаты более ранних исследований. Значения T_c и E_g , полученные на эпитаксиальных пленках в [138], заметно отличались от значений для объемных образцов того же состава, что могло быть связано с деформирующим влиянием подложек.

Анализ интерференционной картины в длинноволновой части спектров пропускания пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [25, 135, 138, 168] дал дополнительную информацию о температурной зависимости высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ . Оказалось, что на зависимостях $\epsilon_\infty(T)$ в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ и SnTe в точке ФП наблюдается излом, связанный с изменением средней (по всей зоне Бриллюэна) ширины запрещенной зоны, по величине которого авторы [25, 168] вычислили значение оптического деформационного потенциала в SnTe (12.5 эВ).

В работе [138] на эпитаксиальных пленках $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с $x > 0.09$ и низкой концентрацией электронов ($n \sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) наряду с прямыми межзонными оптическими переходами наблюдалось дополнительное поглощение света в длинноволновой части спектра, которое связывалось с непрямыми межзонными переходами между расщепленными ниже T_c L - и T -долинами. На основании анализа своих данных автор приходит к выводу, что L -долины смещаются вверх относительно T -долин как в зоне проводимости, так и в валентной зоне, что противоречит данным [139, 170]. Искажения интерференционной картины, наблюдавшееся на этих образцах ниже T_c , связывались с проявлением эффекта двулучепреломления.

Для объяснения результатов оптических экспериментов Консин [171] рассмотрел перенормировку электронных спектров полупроводников A^4B^6 , обусловленную электрон-фононным взаимодействием. Им учитывались линейное и квадратичное вибронные взаимодействия с ТО-фононами и взаимодействие электронной подсистемы с акустическими фононами. Расчет температурной зависимости E_g показал, что в сегнетофазе существуют два конкурирующих механизма, влияющие на E_g : электрон-фононное взаимодействие с акустическими колебаниями, действующее в сторону уменьшения E_g с понижением температуры, и вибронное взаимодействие с ТО-фононами, действующее в обратную сторону.

Проведенное в [172] сравнение выражений для ширины запрещенной зоны в L - и T -точках зоны Бриллюэна, полученных в [171, 173], показало, что при $k = 0$ они имеют подобные акустические и оптические члены, хотя модель Бангерта [173] получена в первом порядке теории возмущения

(учитывает лишь линейные по k члены). Поэтому, по мнению авторов [172], модель Консина [171] может дать большую информацию о зонной структуре в окрестности L - и T -точек. Для описания зонной структуры в сегнетофазе при $k \neq 0$ модель Консина оказывается менее удачной, чем модель Бангерта, т. к. в ней не учитывается снятие крамерсова вырождения из-за потери центра инверсии.

Дальнейшее развитие модель Бангерта получила в работе [170], в которой результаты магнетооптических исследований $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ в сегнетофазе сравнивались с теоретическими расчетами, выполненными в рамках $k \cdot p$ -метода. В рамках этой модели были рассчитаны уровни Ландау, межзонные и внутризонные дипольные матричные элементы. Экспериментально изучалось пропускание эпитаксиальных пленок n -типа проводимости, выращенных на подложках из BaF_2 , в магнитном поле в областях длин волн $\lambda = 5\text{--}6.3$ мкм (межзонные переходы) и $\lambda = 70\text{--}163$ мкм (внутризонные переходы). Было показано, что структура в спектрах межзонного поглощения в C_{3v} -фазе в основном определяется переходами между уровнями Ландау в T -долине, для которой магнитное поле параллельно ее оси. Остальные T -долины (с наклонными относительно направления поля осями) дают большое число слабых линий переходов. Правила отбора для L -точек не изменяются, однако интенсивность этих переходов намного меньше, чем в T -точках. Полученные в работе экспериментальные данные были описаны единым набором параметров, которые позволили найти положение экстремумов зоны проводимости и валентной зоны в L - и T -точках и оценить константу оптического деформационного потенциала (10 эВ) в кристалле $\text{Pb}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}$.

1.3.3. Диэлектрические аномалии, вызванные ФП

Изучение температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_0(T)$ является неотъемлемой частью любых исследований сегнетоэлектриков, поскольку согласно теории Ландау, в точке сегнетоэлектрического ФП эта зависимость должна иметь особенность (разрыв или расходимость). Диэлектрические исследования позволяют в принципе установить род ФП, его тип (переход типа смещения или типа порядок–беспорядок), а также установить ряд характеристик доменной структуры кристаллов [21]. Эти же измерения, как мы видели в п. 1.2, могут дать важную информацию и о переходах в фазу дипольного стекла.

Теория Ландау предсказывает, что для ФП второго рода вне критической области (не слишком близко к T_c) температурная зависимость ϵ_0 , измеренная вдоль полярной оси, должна следовать закону Кюри-Вейсса: $\epsilon_0 = C/(T_c - T)$, где C — постоянная Кюри-Вейсса. Отношение наклонов $d(1/\epsilon_0)/dT$ ниже и выше T_c для ФП второго рода должно быть равно 2. Постоянная Кюри-Вейсса обычно составляет $\sim 10^5$ К для переходов типа смещения и $\sim 10^3$ К для переходов типа порядок–беспорядок.

Вследствие присущей большинству узкозонных полупроводников группы A^4B^6 высокой электропроводности (высокая концентрация свободных носителей в которых определяется высокой концентрацией точечных дефектов)

методы, разработанные для измерения ϵ_0 в диэлектриках, оказываются к ним неприменимыми. Диэлектрическую проницаемость в полупроводниках A^4B^6 обычно определяют из измерений емкости p - n -переходов, созданных в этих кристаллах, и из спектров отражения в ИК- и далекой ИК-областях.

Первый из этих методов является наиболее простым и использует зависимость толщины области пространственного заряда p - n -перехода от диэлектрической проницаемости, которую нетрудно найти (при известных профилях легирования в p - и n -областях) из решения уравнения Пуассона [174].

Применимость этого метода ограничивается полупроводниками, которые могут быть получены как p -, так и n -типа проводимости. К сожалению, для полупроводников группы A^4B^6 это не всегда выполняется: так, кристаллы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x > 0.25$ и ряд других получают только p -типа проводимости. Кроме того, в узкозонных полупроводниках дифференциальная проводимость p - n -перехода в существенной степени определяется туннельным эффектом, который резко возрастает с уменьшением E_g и может сильно мешать измерениям.

Еще одним недостатком этого метода является то, что измерения ϵ_0 проводятся в электрическом поле, причем само поле в области пространственного заряда сильно неоднородно. Из-за сильно нелинейной зависимости поляризации от электрического поля $P(E)$ вблизи T_c задача вычисления емкости p - n -перехода становится аналитически неразрешимой даже при известном профиле легирования кристалла. Поэтому в реальных p - n -переходах, в которых профиль легирования плохо контролируется, количественные измерения ϵ_0 провести достаточно трудно. Однако для качественных измерений температурной и частотной зависимостей диэлектрической проницаемости эта методика вполне пригодна.

Первые диэлектрические измерения на p - n -переходах, созданных в кристаллах $Pb_{1-x}Ge_xTe$ с $x = 0.03, 0.045$ и 0.06 , были проведены в работе [130]. На температурной зависимости емкости $C(T)$ при температуре, близкой к температуре ФП, определенной из рентгеновских исследований [129], наблюдался резкий пик, что доказывало сегнетоэлектрическую природу обнаруженного в [129] ФП. При подаче на p - n -переход обратного смещения U пик уменьшался по амплитуде и смещался в сторону более высоких температур, при прямом смещении пик увеличивался и сдвигался в сторону низких температур.

В [175] была сделана попытка объяснить результаты [130] учтя нелинейность зависимости $P(E)$. Считая, что электрическое поле и поляризация в параэлектрической фазе связаны между собой соотношением $E(P) = c_1P + c_3P^3 + c_5P^5$, авторы рассчитали зависимость емкости плавного p - n -перехода от T и U . Обработка экспериментальных кривых позволила определить коэффициент c_5 и установить, что коэффициент c_3 близок к нулю, что означало, что в ФП в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ близок к трикритической точке. Поведение расчетных зависимостей $C(T)$ и $C(U)$ соответствовало эксперименту.

Волков и др. [131] рассчитали барьерную емкость и распределение электрического поля в резком p - n -переходе как выше, так и ниже температуры сегнетоэлектрического ФП второго рода. Сегнетоэлектрическая ось счита-

лась перпендикулярной плоскости p - n -перехода. Связь между электрическим полем и поляризацией задавалась соотношением $E = 2\alpha P + 2\beta P^3$, где α и β — коэффициенты разложения Гинзбурга-Ландау. При этом предполагалось, что $\alpha \sim (T - T_c)$, а β не зависит от температуры. Было показано, что вдали от точки ФП зависимость $C(U)$ описывается обычными формулами для резкого p - n -перехода. По мере приближения к T_c или при увеличении обратного смещения распределение электрического поля в p - n -переходе существенно изменяется, а зависимость емкости от смещения становится близкой к $C^{-4/3} \sim V_b - U$, т. е. более сильной, чем для резкого p - n -перехода в обычном полупроводнике. При постоянном U пик на зависимости $C(T)$ расположен несколько выше истинной температуры ФП в кристалле. Этот сдвиг температуры связан с известным эффектом увеличения температуры сегнетоэлектрического ФП в электрическом поле [21]. Величина сдвига определяется напряжением смещения и параметрами исследуемого материала. Рассчитанные зависимости $C(T)$ и $C(U)$ находились в хорошем качественном согласии с экспериментом [130, 176]. Последующие исследования [177, 178] показали, что вблизи T_c емкость p - n -переходов на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ действительно хорошо описывается законом $C^{-4/3} \sim V_b - U$.

В [179] изучались зависимости емкости и дифференциальной проводимости резких p - n -переходов на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с $x = 0.02$ – 0.06 от температуры и напряжения смещения. Авторы определяли значение ϵ_0 из наклона кривых $1/C^2(U)$. Соотношение наклонов кривых $1/\epsilon_0(T)$ ниже и выше T_c оказалось близким к 2, что соответствовало теории Ландау. В этой работе было показано, что по мере приближения к T_c туннельная составляющая тока через p - n -переход сильно ослабляется, что связано с увеличением толщины области пространственного заряда.

Анализ зависимостей $C(T)$ и $C(U)$ резких p - n -переходов на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с $x = 0.027$ – 0.06 , проведенный в [178] в рамках модели Волкова, позволил определить константу в разложении свободной энергии кристалла ($\beta = 3 \cdot 10^{-11}$ эл.-ст. ед.), рассчитать постоянную Кюри-Вейсса ($C = 6 \cdot 10^5$ К), найти значение спонтанной поляризации P_s при низкой температуре (около 1 мкКл/см²). Сдвиг температуры ФП в электрическом поле составлял ≈ 10 К. Было показано, что при изменении x от 0 до 0.06 константы β и C существенно не меняются, а их величины характерны для сегнетоэлектриков типа смещения.

Дальнейшее развитие модель Волкова получила в [180], где были изучены распределения поляризации, поля и потенциала в сегнетоэлектрической фазе для двух случаев, когда спонтанная поляризация вне области пространственного заряда направлена по полю и против поля p - n -перехода. В предположении $E \ll 4\pi P$ авторам удалось получить аналитическое решение задачи. В случае, когда направление поля в p - n -переходе совпадает с направлением спонтанной поляризации в объеме, полученные результаты (за исключением одного коэффициента) согласуются с расчетами Волкова. Обработка данных работы [178] выявила, что изменение этого коэффициента приводит к некоторым количественным расхождениям в значениях C и P_s : новые значения составляют $C = 3.1 \cdot 10^4$ К, $P_s = 4.5$ мкКл/см². В случае, когда направление по-

ля p - n -перехода противоположно направлению поляризации, возможны два устойчивых распределения поляризации в p - n -переходе, переход между которыми при изменении температуры или напряжения смещения происходит скачком. Поскольку емкость p - n -перехода при этом изменяется почти вдвое, p - n -переходы в полупроводнике-сегнетоэлектрике можно использовать для создания ячеек памяти с неразрушающим считыванием информации.

В работе [155] измерения емкости p - n -переходов использовались для изучения влияния давления на сегнетоэлектрический ФП в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ с $x < 0.02$. С ростом давления пик на кривых $C(T)$ уменьшался, размывался и сдвигался в сторону более низких температур. Интересно, что при давлении, отвечавшем полному подавлению ФП (по данным электрических измерений), максимум на кривых $C(T)$ наблюдался около 30 К.

В этой же работе авторы обратили внимание на корреляцию между появлением дополнительных пиков на кривых $C(T)$ и кристаллографической ориентацией плоскости p - n -перехода. Если p - n -переход располагался перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$, то на зависимости $C(T)$ наблюдался один пик, если же он был перпендикулярен $\langle 111 \rangle$, то наблюдалось два пика. В последнем случае с увеличением обратного смещения низкотемпературный максимум сдвигался в сторону более низких температур, а высокотемпературный — в противоположную сторону. Это явление объяснялось авторами [155] существованием двух групп доменов, по-разному ориентированных относительно направления электрического поля. Из-за анизотропии тензора ϵ_0 этим двум группам доменов отвечают p - n -переходы, имеющие различные свойства. Существование сложной структуры на кривых $C(T)$ отмечалось и в более ранних работах [130, 179], но систематически там не исследовалось.

Другим методом определения ϵ_0 в кристаллах является метод, основанный на изучении спектров отражения в далекой ИК-области. В этом методе значения ϵ_0 рассчитываются из находимых из спектров значений ϵ_∞ и частот оптических фононов (ω_{TO} , ω_{LO}) с помощью соотношения Лиддена-Сакса-Теллера. Для $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ значения ϵ_0 определялись этим методом в работах [38, 132, 181]. В [132] было обнаружено сильное расхождение величин ϵ_0 , полученных из спектров ИК-отражения и из измерений емкости барьеров Шоттки на эпитаксиальных пленках с $x < 0.05$ p -типа проводимости: во всем интервале температур значения ϵ_0 , найденные из емкостных измерений, оказались заметно меньше значений, определенных оптическим методом.

По мнению авторов, обнаруженные расхождения могут указывать на существование некой низкочастотной дефектной моды, взаимодействующей с ТО-фононами. В обзорной работе [181] Янч обсуждает влияние дефектов на сегнетоэлектрическую неустойчивость полупроводников группы A^4B^6 и развивает модель, объясняющую расхождение значений ϵ_0 , измеренных двумя способами. В пользу необходимости учета влияния дефектов автор приводит данные работы [182], в которой изучалось влияние концентрации носителей заряда и температуры выращивания эпитаксиальных пленок PbTe на зависимость $\omega_{\text{TO}}(T)$ и экстраполированную температуру Кюри T_c^{ext} , определявшуюся из измерений емкости барьеров Шоттки. С ростом концентрации

свободных носителей $\omega_{\text{TO}}(T)$ возрастало, а T_c^{ext} становилась более отрицательной. Однако поскольку при диэлектрических измерениях значения ϵ_0 определяются в области пространственного заряда (где свободных носителей нет), то обнаруженное влияние концентрации носителей на T_c^{ext} есть ни что иное как эффект, связанный с точечными дефектами (вакансиями Pb, Te, которые являются источниками свободных носителей). Этот вывод подтверждался смещением T_c^{ext} в сторону более отрицательных температур при увеличении температуры эпитаксиального роста, наблюдавшимся на серии пленок PbTe с одинаковой концентрацией свободных носителей [183].

Другими экспериментами, указывающими на заметное влияние дефектов на сегнетоэлектрические ФП в соединениях A^4B^6 , могут служить опыты по облучению образцов $\text{Pb}_{0.56}\text{Sn}_{0.44}\text{Te}$ электронами с энергией 2.5 МэВ [184], в которых одновременно с понижением концентрации дырок температура ФП уменьшалась на 6–8 К.

Среди других методов измерения ϵ_0 при изучении образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ хорошо зарекомендовал себя метод, основанный на изучении магнетоплазменного отражения на СВЧ [30]; для изучения образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ он применялся в [123]. Измерения ϵ_0 на СВЧ проводились также на высокоомных образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ [185] и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ [186].

Измерения ϵ_0 в полупроводниках группы A^4B^6 с помощью традиционных методов можно провести только на высокоомных кристаллах, которые иногда удается получить путем легирования кристаллов элементами III группы. Особенности в комплексной диэлектрической проницаемости, связанные с ФП, наблюдались в образцах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ уже на частоте 10 МГц [187].

Подводя итог литературному обзору, заметим, что к моменту начала настоящей работы в литературе не было никаких данных о ФП в других тройных твердых растворах кроме $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. Косвенные свидетельства в пользу возможного ФП в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}$ мы обсудим в гл. 3, где будут исследоваться эти кристаллы. Среди четверных твердых растворов определенные свидетельства о происходящих в кристаллах ФП имелись лишь для $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ с высоким содержанием германия ($x > 0.25$) [188, 189]. Для других четверных твердых растворов эти данные были внутренне противоречивы и невоспроизводимы (см. обзор литературы в диссертации [190]). Ни подробных исследований этих ФП, ни каких-либо указаний на их связь с нецентральными примесями в литературе не было.

Список литературы

- [1] Квятковский О.Е., Максимов Е.Г. Микроскопическая теория динамики решетки. Природа сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах. — УФН, 1988, т. 154, в. 1, с. 3–48.
- [2] Jantsch W. Dielectric properties and soft modes in semiconducting (Pb,Sn,Ge)Te. In: Dynamical properties of IV-VI compounds (Springer tracts in modern physics, v. 99). Springer-Verlag, 1983, p. 1–50.

- [3] Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М., Наука, 1968.
- [4] Bilz H., Bussmann-Holder A. Ferroelectricity in ternary compounds. — *Nuovo Cim. D*, 1983, v. 2, N 6, p. 1957–1963.
- [5] Логачев Ю.А., Мойжес Б.Я. Фазовый переход в твердом растворе с нецентральными примесями (Pb_{1-x}Ge_xTe). — *ФТТ*, 1977, т. 19, в. 9, с. 1793–1795.
- [6] Mikkelsen J.C., Boyce J.B. Extended X-ray-absorption fine-structure study of Ga_{1-x}In_xAs random solid solutions. — *Phys. Rev. B*, 1983, v. 28, N 12, p. 7130–7140.
- [7] Martins J.L., Zunger A. Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions. — *Phys. Rev. B*, 1984, v. 30, N 10, p. 6217–6220.
- [8] Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}. М., Наука, 1975.
- [9] Pawley G.S., Cochran W., Cowley R.A., Dolling G. Diatomic ferroelectrics. — *Phys. Rev. Lett.*, 1966, v. 17, N 14, p. 753–756.
- [10] Bate R.T., Carter D.L., Wrobel J.S. Paraelectric behavior of PbTe. — *Phys. Rev. Lett.*, 1970, v. 25, N 3, p. 159–162.
- [11] Alperin H.A., Pickart S.J., Rhyne J.J., Minkiewicz V.J. Softening of the transverse-optic mode in PbTe. — *Phys. Lett. A*, 1972, v. 40, N 4, p. 295–296.
- [12] Goldak J., Barrett C.S., Innes D., Youdelis W. Structure of alpha GeTe. — *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 44, N 9, p. 3323–3325.
- [13] Жукова Т.Б., Заславский А.И. Исследование фазового превращения и структуры α-GeTe. — *Кристаллография*, 1967, т. 12, в. 1, с. 37–41.
- [14] Steigmeier E.F., Harbeke G. Soft phonon mode and ferroelectricity in GeTe. — *Solid State Commun.*, 1970, v. 8, N 16, p. 1275–1278.
- [15] Muldrew L. The low temperature transformation in SnTe. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1971, v. 16, N 1, p. 84.
- [16] Iizumi M., Hamaguchi Y., Komatsubara K.F., Kato Y. Phase transition in SnTe with low carrier concentration. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1975, v. 38, N 2, p. 443–449.
- [17] Дубровина А.Н., Василевский М.С. Фазовые превращения и упорядочение нестехиометрических дефектов структуры в теллуриде германия с повышенным содержанием теллура. — *Изв. АН СССР. Неорганич. матер.*, 1982, т. 18, в. 4, с. 581–585.

- [18] Kafalas J.A., Mariano A.N. High-pressure phase transition in tin telluride. — *Science*, 1964, v. 143, N 3609, p. 952.
- [19] Chattopadhyay T., Werner A., von Schnering H.G., Pannetier J. Temperature and pressure induced phase transition in IV-VI compounds. — *Revue Phys. Appl.*, 1984, v. 19, N 9, p. 807–813.
- [20] Hein R.A., Gibson J.W., Mazelsky R., Miller R.C., Hulm J.K. Superconductivity in germanium telluride. — *Phys. Rev. Lett.*, 1964, v. 12, N 12, p. 320–322; Брандт Н.Б., Гицу Д.В., Попович Н.С., Сидоров В.И., Чудинов С.М. Сверхпроводимость соединений PbTe и PbSe под высоким давлением. — *Письма в ЖЭТФ*, 1975, т. 22, в. 4, с. 225–229; Тимофеев Ю.А., Виноградов Б.В., Яковлев Е.Н. Сверхпроводимость сульфида свинца. — *ФТТ*, 1981, т. 23, в. 8, с. 2510–2512.
- [21] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Пер. с англ. М., Мир, 1981.
- [22] Elcombe M.M. The crystal dynamics of lead sulphide. — *Proc. Roy.Soc.A*, 1967, v. 300, N 1461, p. 210–217.
- [23] Sugai S., Murase K., Kawamura H. Observation of soft TO-phonon in SnTe by Raman scattering. — *Solid State Commun.*, 1977, v. 23, N 2, p. 127–129.
- [24] Sugai S., Murase K., Katayama S., Takaoka S., Nishi S., Kawamura H. Carrier density dependence of soft TO-phonon in SnTe by Raman scattering. — *Solid State Commun.*, 1977, v. 24, N 5, p. 407–409.
- [25] Murase K., Sugai S. Raman scattering from soft TO-phonon in IV-VI compound semiconductors. — *Solid State Commun.*, 1979, v. 32, N 1, p. 89–93.
- [26] Dolling G., Buyers W.J.L. Soft modes and Landau transitions in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alloys. — *J. Nonmetals*, 1973, v. 1, p. 159–164.
- [27] Daughton W.J., Tompson C.W., Gtrmen E. Lattice instability and phonon lifetimes in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alloys. — *J. Phys. C*, 1978, v. 11, N 8, p. 1573–1581.
- [28] Shimada T., Kobayashi K.L.I., Kato Y., Katayama Y., Komatsubara K.F. Soft-phonon-induced anomalies in resistivity, Hall coefficient and Raman scattering intensity in $Pb_{1-x}Sn_xTe$. — *Proc. 13th Int. Conf. Phys. Semicond. (Rome, 1976)*, p. 314–317.
- [29] Takano S., Hotta S., Kawamura H., Kato Y., Kobayashi K.L.I., Komatsubara K.F. Studies of dielectric properties and band parameters of n - $Pb_{1-x}Sn_xTe$ by magnetoplasma waves. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1974, v. 37, N 4, p. 1007–1015.

- [30] Nishi S., Kawamura H., Murase K. Study of lattice instability by mm-wave magnetoplasma reflection in PbTe–SnTe compound semiconductors. — *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1980, v. 97, N 2, p. 581–590.
- [31] Takaoka S., Murase K. Anomalous resistivity near the ferroelectric phase transition in (Pb,Ge,Sn)Te alloy semiconductors. — *Phys. Rev. B*, 1979, v. 20, N 7, p. 2823–2833.
- [32] Volkov V.L., Litvinov V.I., Baginskii V.M., Tovstyuk K.D. The soft mode and phase transition in $Pb_{1-x}Sn_xTe$. — *Solid State Commun.*, 1976, v. 20, N 8, p. 807–809.
- [33] Kawamura H. Electron-phonon interaction induced phase transition in IV-VI compounds. — *Proc. 3d Int. Conf. Phys. Narrow Gap Semicond. (Warszawa, 1977)*, p. 7–24.
- [34] Bierly J.N., Muldawer L., Beckman O. The continuous rhombohedral-cubic transformation in GeTe–SnTe alloys. — *Acta Metall.*, 1963, v. 11, N 5, p. 447–454.
- [35] Leikowitz I., Shields M., Dolling G., Buyers W.J.L., Cowley R.A. The transition in SnTe–GeTe alloys. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1970, v. 28 (Suppl.), p. 249–251.
- [36] Rehwald W., Lang G.K. Ultrasonic studies of phase transitions in the tin telluride – germanium telluride system $Sn_xGe_{1-x}Te$. — *J. Phys. C*, 1975, v. 8, N 20, p. 3287–3296.
- [37] Clarke R. X-ray study of the structural phase transition in $Sn_xGe_{1-x}Te$. — *Phys. Rev. B*, 1978, v. 18, N 9, p. 4920–4926.
- [38] Jantsch W., Lopez-Otero A., Bauer G. Submillimetre spectroscopy of $Pb_{1-x}Ge_xTe$. — *Infrared Phys.*, 1978, v. 18, N 5/6, p. 877–881.
- [39] Murase K., Sugai S., Takaoka S., Katayama S. Study on the phase transition of IV-VI compound alloy semiconductors. — *Proc. 13th Int. Conf. Phys. Semicond. (Rome, 1976)*, p. 305–308.
- [40] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., Наука, 1971.
- [41] Гинзбург В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений. — *УФН*, 1949, т. 38, в. 4, с. 490–525.
- [42] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1958.
- [43] Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. М., Наука, 1973.

- [44] Slater J.C. The Lorentz correction in barium titanate. — Phys. Rev., 1950, v. 78, N 6, p. 748–761.
- [45] Lucovsky G., Martin R.M., Burstein E. Localized effective charges in diatomic crystals. — Phys. Rev. B, 1971, v. 4, N 4, p. 1367–1374.
- [46] Kristoffel N., Konsin P. Pseudo-Jahn-Teller effect and second order phase transitions in crystals. — Phys. Stat. Sol., 1967, v. 21, N 1, p. K39–K43.
- [47] Кристофель Н.Н., Консин П.И. Вибронная теория сегнетоэлектричества. — УФН, 1976, т. 120, в. 3, с. 507–510.
- [48] Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., Наука, 1983.
- [49] Kawamura H., Katayama S., Takano S., Hotta S. Dielectric constant and soft mode of $Pb_{1-x}Sn_xTe$. — Solid State Commun., 1974, v. 14, N 3, p. 259–261.
- [50] Kawamura H. Phase transition in IV-VI compounds. — In: Lect. Notes in Phys., 1980, v. 133, p. 470–494.
- [51] Kawamura H., Murase K., Nishikawa S., Nishi S., Katayama S. Dielectric constant and soft mode of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ by magnetoplasma reflection. — Solid State Commun., 1975, v. 17, N 3, p. 341–344.
- [52] Kobayashi K.L.I., Kato Y., Katayama Y., Komatsubara K.F. Carrier-concentration-dependent phase transition in SnTe. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, N 12, p. 772–774.
- [53] Volkov V.L., Litvinov V.I. Magnetic-field-induced displacive phase transition in IV-VI compounds. — Phys. Lett. A, 1975, v. 75, N 5, p. 398–400.
- [54] Дугаев В.К., Литвинов В.И. Фазовый переход в соединениях группы A_4B_6 : симметрия фаз и трикритическое поведение. — ФТТ, 1983, т. 25, в. 1, с. 136–143.
- [55] Кочелап В.А., Соколов В.Н. К теории фазовых переходов в многодолинных полупроводниках. — УФЖ, 1974, т. 19, в. 2, с. 186–195.
- [56] Венгалис Б.Ю. О γ -фазе GeTe. — ФТТ, 1978, т. 20, в. 12, с. 3621–3626.
- [57] Квятковский О.Е. Об эффектах внутреннего поля в полупроводниках и диэлектриках. — ФТТ, 1985, т. 27, в. 9, с. 2673–2682.
- [58] Квятковский О.Е. Диполь-дипольное взаимодействие в кристаллах и сегнетоэлектрические свойства соединений A^4B^6 . — ФТТ, 1986, т. 28, в. 4, с. 983–990.
- [59] Волков Б.А., Копаев Ю.В. Теория фазового перехода в полупроводниках группы A_4B_6 . — ЖЭТФ, 1973, т. 64, в. 6, с. 2184–2195.

- [60] Волков Б.А., Панкратов О.А. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы A^4B^6 . — ЖЭТФ, 1978, т. 75, в. 4, с. 1362–1379.
- [61] Волков Б.А., Кушнир В.П., Панкратов О.А. Поведение диэлектрической проницаемости полупроводников A^4B^6 при структурных фазовых переходах. — ФТТ, 1982, т. 24, в. 2, с. 415–422.
- [62] Волков Б.А., Кушнир В.П. Температурная зависимость электронной диэлектрической проницаемости полупроводников A^4B^6 . — ФТТ, 1982, т. 24, в. 11, с. 3293–3297.
- [63] Волков Б.А., Кушнир В.П. Поведение полупроводников A^4B^6 в статическом электрическом поле. — ФТТ, 1983, т. 25, в. 6, с. 1803–1811.
- [64] Lin P.J., Kleinman L. Energy bands of PbTe, PbSe and PbS. — Phys. Rev., 1966, v. 142, N 2, p. 478–489.
- [65] Martinez G., Schluter M., Cohen M.L. Electronic structure of PbSe and PbTe. 1. Band structures, densities of state and effective masses. — Phys. Rev. B, 1975, v. 11, N 2, p. 651–659.
- [66] Lucovsky G., White R.M. Effects of resonance bonding on the properties of crystalline and amorphous semiconductors. — Phys. Rev. B, 1973, v. 8, N 2, p. 660–667.
- [67] Littlewood P.B. Structure and bonding in narrow gap semiconductors. — CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science, 1984, v. 11, issue 3, p. 229–285.
- [68] Littlewood P.B., Heine V. The infrared effective charge in IV-VI compounds. 1. A simple one-dimensional calculation. — J. Phys. C, 1979, v. 12, N 21, p. 4431–4439.
- [69] Littlewood P.B. The infrared effective charge in IV-VI compounds. 2. A three dimensional calculation. — J. Phys. C, 1979, v. 12, N 21, p. 4441–4457; The dielectric constant of cubic IV-VI compounds. — *ibid.*, p. 4459–4468.
- [70] Littlewood P.B. The crystal structure of IV-VI compounds: 1. Classification and description; 2. A microscopic model for cubic/rhombohedral materials. — J. Phys. C, 1980, v. 13, N 26, p. 4855–4892.
- [71] Littlewood P.B. Phase transitions and optical properties of IV-VI compounds. — In: Lect. Notes Phys., 1982, v. 152, p. 238–246.
- [72] Natori A. Displacive phase transition in narrow-gap semiconductors. — J. Phys. Soc. Jap., 1976, v.40, N 1, p. 163–171; Effect of lattice anharmonicity on displacive phase transition in narrow-gap semiconductors. — *ibid.*, 1976, v. 41, N 3, p. 782–786.

- [73] Гиршберг Я.Г., Тамарченко В.И. Неустойчивость и фазовый переход в системах с межзонным взаимодействием. — ФТТ, 1976, т. 18, в. 4, с. 1066–1072; Фазовый переход и параметр порядка в системах с межзонной связью. — ФТТ, 1976, т. 18, в. 11, с. 3340–3347.
- [74] Sakai K. Vibronic theory of a structural phase transition and a tricritical point in IV-VI compounds. — Phys. Rev. B, 1986, v. 34, N 11, p. 8019–8037.
- [75] Porod W., Vogl P., Bauer G. Lattice dynamics and structure of semiconductors. — Proc. 15th Int. Conf. Phys. Semicond. (Kyoto, 1980). In: J. Phys. Soc. Jap., 1980, v. 49 (Suppl. A), p. 649–652; Porod W., Vogl P. Lattice dynamics and phase transitions in IV-VI compounds. — In: Lect. Notes Phys., 1982, v. 152, p. 247–251.
- [76] Busmann-Holder A., Bilz H., Kress W. Ferroelectric phase transition in IV-VI semiconductors. — Proc. 15th Int. Conf. Phys. Semicond. (Kyoto, 1980). — In: J. Phys. Soc. Jap., 1980, v. 49 (Suppl. A), p. 737–744; Busmann-Holder A., Bilz H., Benedek G. Application of the polarizability model to various displacive-type ferroelectric systems. — Phys. Rev. B, 1989, v. 39, N 13, p. 9214–9223.
- [77] Enders P. Structure and bonding in cubic IV-VI crystals. — Phys. Stat. Sol. (b), 1983, v. 120, N 2, p. 735–744; *ibid.*, 1984, v. 121, N 1, p. 39–46; *ibid.*, 1984, v. 121, N 2, p. 461–470; *ibid.*, 1985, v. 127, N 2, p. 449–457; *ibid.*, 1985, v. 128, N 1, p. 75–82; *ibid.*, 1985, v. 129, N 1, p. 89–99; *ibid.*, 1985, v. 130, N 2, p. 511–516.
- [78] Логачев Ю.А., Мойжес Б.Я. Теория рассеяния фононов на дефектах в сильно анизотропных кристаллах с решеткой NaCl. — ФТТ, 1975, т. 17, в. 8, с. 2209–2216.
- [79] Lombardo G., Pohl R.O. Electrocaloric effect and a new type of impurity mode. — Phys. Rev. Lett., 1965, v. 15, N 7, p. 291–293.
- [80] Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М., Наука, 1974.
- [81] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. Пер. с англ., М., Мир, 1978, т. 2, гл. 21.
- [82] Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. Кооперативные явления в кристаллах с нецентральными ионами — дипольное стекло и сегнетоэлектричество. — УФН, 1985, т. 146, в. 3, с. 459–491.
- [83] Pantelides S.T., Harrison W.A., Yndurain F. Theory of off-center impurities in semiconductors. — Phys. Rev. B, 1986, v. 34, N 8, p. 6038–6040.

- [84] Глинчук М.Д., Дейген М.Ф., Кармазин А.А. О природе нецентрально-сти примесных ионов в решетках. — ФТТ, 1973, т. 15, в. 7, с. 2048–2052.
- [85] Hock K.H., Thomas H. Statics and dynamics of «soft» impurities in a crystal. — *Zs. Phys. B*, 1977, Bd. 27, N 3, s. 267–271.
- [86] Hock K.H., Schafer R., Thomas H. Dynamics of a locally distorted impurity in a host crystal with displacive phase transition. — *Zs. Phys. B*, 1979, Bd. 36, N 2, s. 151–160.
- [87] Narayanamurti V., Pohl R.O. Tunneling states of defects in solids. — *Rev. Mod. Phys.*, 1970, v. 42, N 2, p. 201–236.
- [88] Kahan A.M., Sievers A.J. High pressure study of a lattice resonance in the far infrared. — *Phys. Lett. A*, 1971, v. 37, N 3, p. 203–204.
- [89] Kahan A.M., Sievers A.J. Effect of hydrostatic pressure on the far infrared absorption spectrum of $\text{KCl}:\text{Li}^+$. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1972, v. 17, N 3, p. 239.
- [90] Bridges F., Chow D. Observation of a microwave transition from an on-center to off-center ionic configuration. — *Phys. Rev. Lett.*, 1985, v. 54, N 14, p. 1532–1535.
- [91] Hochli U.T., Weibel H.E., Rehwald W. Elastic and dielectric dispersion in the dipole glass $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$. — *J. Phys. C*, 1982, v. 15, N 30, p. 6129–6140.
- [92] Islam Q.T., Bunker B.A. Ferroelectric transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$: extended X-ray-absorption fine-structure investigation of the Ge and Pb sites. — *Phys. Rev. Lett.*, 1987, v. 59, N 23, p. 2701–2704.
- [93] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. Пер. с англ., М., Мир, 1984.
- [94] Axe J.D., Shapiro S.M., Shirane G., Riste T. Neutron scattering studies of soft mode dynamics. — In: *Anharmonic lattices, structural transitions and melting*. (NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. E, 1974), p. 23–37.
- [95] Halperin B.I., Varma C.M. Defects and the central peak near structural phase transitions. — *Phys. Rev. B*, 1976, v. 14, N 9, p. 4030–4044.
- [96] Thomas H. Dynamics of defects at structural phase transitions. — *Ferroelectrics*, 1981, v. 35, p. 89–97.
- [97] Schmidt H., Schwabl F. Localized modes and central peak at displacive phase transitions. — *Phys. Lett. A*, 1977, v. 61, N 7, p. 476–478.

- [98] Леванюк А.П., Осипов В.В., Сигов А.С., Собянин А.А. Изменения структуры дефектов и обусловленные ими аномалии свойств веществ вблизи точек фазовых переходов. — ЖЭТФ, 1979, т. 76, в. 1, с. 345–368.
- [99] Лебедев Н.И., Леванюк А.П., Сигов А.С. Поляризованные дефекты и аномалии свойств кристаллов при фазовых переходах. — ЖЭТФ, 1983, т. 85, в. 4, с. 1423–1436.
- [100] Аксенов В.Л., Плакида Н.М., Стаменкович С. Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками. М., Энергоатомиздат, 1984.
- [101] Аксенов В.Л., Бретер Х., Плакида Н.М. Динамика решетки сегнетоэлектриков с примесями. — ФТТ, 1978, т. 20, в. 5, с. 1469–1476.
- [102] Tolwdano J.-C. Dwfauts et transitions de phase structurales. — Ann. Telecommun., 1984, v. 39, N 7-8, p. 277–297.
- [103] Vugmeister B.E., Glinchuk M.D. Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems. — Rev. Mod. Phys., 1990, v. 62, N 4, p. 993–1026.
- [104] Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. Особенности кооперативного поведения параэлектрических дефектов в сильно поляризуемых кристаллах. — ЖЭТФ, 1980, т. 79, в. 3, с. 947–952.
- [105] Klein M.W., Held C., Zuroff E. Dipole interactions among polar defects: a self-consistent theory with application to OH^- impurities in KCl. — Phys. Rev. B, 1976, v. 13, N 8, p. 3576–3589.
- [106] Aharony A. Absence of ferromagnetic long range order in random isotropic dipolar magnets and in similar systems. — Solid State Commun., 1978, v. 28, N 8, p. 667–670.
- [107] Sadreev A.F. Absence of long-range order in a dipole system. — Phys. Lett. A, 1986, v. 115, N 5, p. 193–195.
- [108] Fischer B., Klein M.W. New kind of phase transition in randomly distributed tunneling dipoles in alkali halides. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, N 12, p. 756–759.
- [109] Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф. Спиновые стекла. — Изв. вузов. Физика, 1984, в. 10, с. 23–45.
- [110] Гинзбург С.Л. Необратимые явления в спиновых стеклах. М., Наука, 1989.
- [111] Yacoby Y., Just S. Differential Raman scattering from impurity soft modes in mixed crystals of $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$ and $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$. — Solid State Commun., 1974, v. 15, N 4, p. 715–718.

- [112] Вугмейстер Б.Е. Возникновение сегнетоэлектрического дальнего порядка в примесных дипольных системах. — ФТТ, 1984, т. 26, в. 8, с. 2448–2455.
- [113] Вихнин В.С., Борковская Ю.Б. Индуцированный затуханием критических фононов переход из сегнетоэлектрической фазы в фазу псевдопинового дипольного стекла в сегнетоэлектриках с дипольными примесями. — ФТТ, 1982, т. 24, в. 3, с. 860–865.
- [114] Vugmeister B.E., Stephanovich V.A. New random field theory for the concentrational phase transitions with appearance of long-range order. Application to the impurity dipole systems. — *Solid State Commun.*, 1987, v. 63, N 4, p. 323–327.
- [115] Вугмейстер Б.Е., Косевич Ю.А. Упорядочение нецентральных ионов на поверхности сильно поляризуемых кристаллов. Локализованное сегнето- и пьезоэлектричество. — ФТТ, 1989, т. 31, в. 11, с. 59–62.
- [116] Глинчук М.Д., Смолянинов И.М. Особенности взаимодействия упругих диполей и индуцированные переходы в виртуальных сегнетоэлектриках. — ФТТ, 1988, т. 30, в. 4, с. 1197–1199.
- [117] Глинчук М.Д., Смолянинов И.М. Сегнетоэластический фазовый переход в мягких решетках со случайными упругими полями. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1989, т. 53, в. 7, с. 1261–1264.
- [118] Glinchuk M.D., Smolyaninov I.M. Structural phase transition induced by elastic fields of impurities. — *Phase Transitions*, 1990, v. 29, p. 95–103.
- [119] Takano S., Kumashiro Y., Tsuji K. Resistivity anomalies in $Pb_{1-x}Ge_xTe$ at low temperatures. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1984, v. 53, N 12, p. 4309–4314.
- [120] Литвинов В.И. Индуцированный примесями диполями фазовый переход в полупроводниках A_4B_6 . — ФТТ, 1987, т. 29, в. 7, с. 2206–2209.
- [121] Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. Сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах с нецентральными примесями. — ФТТ, 1979, т. 21, в. 4, с. 1263–1265.
- [122] Вугмейстер Б.Е. Эффекты ангармонизма решетки вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода, индуцированного дипольными примесями. — ФТТ, 1985, т. 27, в. 4, с. 1190–1193.
- [123] Katayama S., Murase K. Role of local displacement of Ge ions on structural instability in $Pb_{1-x}Ge_xTe$. — *Solid State Commun.*, 1980, v. 36, N 8, p. 707–711.
- [124] Вугмейстер Б.Е., Стефанович В.А. Высокотемпературная восприимчивость сильно поляризуемых диэлектриков с дипольными примесями. — ФТТ, 1985, т. 27, в. 7, с. 2034–2038.

- [125] Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф. Ферромагнетизм неупорядоченных систем. — УФН, 1978, т. 126, в. 2, с. 233–268.
- [126] Hochli U.T. Experimental studies on quantum ferroelectrics. — Ferroelectrics, 1981, v. 35, p. 17–30.
- [127] Yaraneri H., Grassie A.D.C., Loram J.W. Coupled phase transitions in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — In: Lect. Notes in Phys., 1982, v. 152, p. 270–274.
- [128] Литвинов В.И. Кооперативное поведение собственных дефектов в сегнетоэлектрике $\text{Pb}_{1-y}\text{Ge}_y\text{Te}$. — ФТТ, 1984, т. 26, в. 4, с. 1184–1186.
- [129] Hohnke D.K., Holloway H., Kaiser S. Phase relations and transformations in the system PbTe-GeTe . — J. Phys. Chem. Solids, 1972, v. 33, N 11, p. 2053–2062.
- [130] Antcliff G.A., Bate R.T., Buss D.D. On the ferroelectric nature of the cubic–rhombohedral phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — Solid State Commun., 1973, v. 13, N 7, p. 1003–1006.
- [131] Волков Б.А., Жоховец С.В., Чокпарова Г.А. Барьерная емкость p – n -перехода в области сегнетоэлектрической неустойчивости. — ФТП, 1978, т. 12, в. 5, с. 850–854.
- [132] Jantsch W., Mitter H., Lopez-Otero A. Anomalies of the static dielectric constant of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — Z. Phys. B, 1981, v. 41, N 4, p. 287–290.
- [133] Sugai S., Murase K., Tsuchihira T., Kawamura H. Interaction of the TO-phonon with the acoustic phonons near the phase transition temperature in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — J. Phys. Soc. Jap., 1979, v. 47, N 2, p. 539–546.
- [134] Humer-Hager T., Bauer G., Brandmuller J. Observation of soft TO phonon modes in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ by Raman scattering in the near-infrared ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$). — J. Phys. C, 1986, v. 19, N 13, p. 2153–2159.
- [135] Jantsch W., Bauer G., Lopez-Otero A. The ferroelectric phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ mixed crystals. — Proc. 14th Int. Conf. Phys. Semicond. (Edinburgh, 1978). — In: Inst. Phys. Conf. Ser. N 43, p. 445–448.
- [136] Sugimoto N., Matsuda T., Hatta I. Specific heat capacity of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ at their structural phase transition. — J. Phys. Soc. Jap., 1981, v. 50, N 5, p. 1555–1559.
- [137] Гришечкина С.П., Жоховец С.В., Шотов А.П. Влияние фазового перехода на ширину запрещенной зоны в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — Кратк. сообщ. по физ., 1978, в. 9, с. 36–42.
- [138] Jantsch W. Anomalies of the refractive index and the optical energy gap of ferroelectric $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — Z. Phys. B, 1980, v. 40, N 3, p. 193–198.

- [139] Takaoka S., Murase K. Band edge structure transformation due to ferroelectric transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ alloy semiconductors. — J. Phys. Soc. Jap., 1982, v. 51, N 6, p. 1857–1864.
- [140] Burkhart J., Bauer G., Jantsch W., Lopez-Otero A. Magnetoplasma-reflectivity of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — Proc. 4th Int. Conf. infrared and millimeter waves and their applications, 1979, p. 248–249.
- [141] Tsuji K., Takano S. Quantum oscillations of velocity of sound in p - $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ in rhombohedral phase. — J. Phys. Soc. Jap., 1982, v. 51, N 6, p. 1851–1856.
- [142] Tsuji K., Kumashiro Y., Takano S. Energy surfaces and domain structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ in the rhombohedral phase. — J. Phys. Soc. Jap., 1984, v. 53, N 4, p. 1397–1405.
- [143] Kobayashi K.L.I., Kato Y., Katayama Y., Komatsubara K.F. Resistance anomaly due to displacive phase transition in SnTe . — Solid State Commun., 1975, v. 17, N 7, p. 875–878.
- [144] Suski T., Baj M., Zuczkowski W., Kobayashi K.L.I., Komatsubara K.F. Pressure induced phase transition in PbSnTe . — Solid State Commun., 1979, v. 30, N 2, p. 77–80.
- [145] Katayama S. Anomalous resistivity in structural phase transition of IV-VI compound: p - SnTe . — Solid State Commun., 1976, v. 19, N 4, p. 381–383.
- [146] Katayama S., Mills D.L. Theory of anomalous resistivity associated with structural phase transitions in IV-VI compounds. — Phys. Rev. B, 1980, v. 22, N 1, p. 336–352.
- [147] Murase K. Ferroelectric lattice instabilities in narrow band gap semiconductors. — Ferroelectrics, 1981, v. 35, N 1-4, p. 67–72.
- [148] Епифанов Ю.Н., Леванюк А.П., Леванюк Г.М. О влиянии взаимодействия носителей с сегнетоэлектрической мягкой модой на температурную зависимость их подвижности. — ФТТ, 1981, т. 23, в. 3, с. 690–698.
- [149] Epifanov Yu.N., Levanyuk A.P., Levanyuk G.M. Interaction of carriers with TO-phonons and electrical conductivity of ferroelectrics. — Ferroelectrics, 1981, v. 35, p. 199–202.
- [150] Епифанов Ю.Н. Электронная проводимость кристаллов в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Дисс. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. М., 1982.
- [151] Епифанов Ю.Н., Леванюк А.П. Рассеяние носителей на нейтральных точечных дефектах вблизи структурного фазового перехода. — ФТТ, 1981, т. 23, в. 5, с. 1473–1476.

- [152] Yaraneri H., Grassie A.D.C., Yusheng He, Loram J.W. A quasi-Kondo effect in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ alloys. — *J. Phys. C*, 1981, v. 14, N 15, p. L441–444.
- [153] Cochrane R.W., Harris R., Strom-Olson J.O., Zuckermann M.J. Structural manifestations in amorphous alloys: resistance minima. — *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 35, N 10, p. 676–679.
- [154] Suski T., Takaoka S., Murase K., Porowski S. New phenomena of low temperature resistivity enhancement in quantum ferroelectric semiconductors. — *Solid State Commun.*, 1983, v. 46, N 3, p. 259–262.
- [155] Suski T., Takaoka S., Ishii K., Murase K. High-pressure investigations of ferroelectric phase transition in PbGeTe . — *J. Phys. C*, 1984, v. 17, N 12, p. 2181–2192.
- [156] Suski T., Ortalli I., Szczerbakow A. Anomalous resistivity in the ferroelectric phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — *Lett. Nuovo Cim.*, 1984, v. 39, N 6, p. 81–85.
- [157] Katayama S., Maekawa S., Fukuyama H. Kondo-like effect of atomic motion on resistivity in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1987, v. 56, N 2, p. 697–705.
- [158] Kondo J. Localized atomic states in metals. 2. Resistivity and free energy. — *Physica B+C*, 1976, v. 84, N 2, p. 207–212.
- [159] Дмитриев А.И., Лазоренко В.И., Лашкарев Г.В. Эффект Кондо и структурные фазовые переходы в $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, содержащих нецентральные ионы различного происхождения. — *ФТТ*, 1989, т. 31, в. 7, с. 272–276.
- [160] Valassiades O., Pavlidou E., Economou N.A. Non-linear transport properties of the PbTe-GeTe system. — *Solid State Commun.*, 1987, v. 62, N 7, p. 503–507.
- [161] Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М., Наука, 1976.
- [162] Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М., Наука, 1972.
- [163] Lewis A.V., Nicholas R.J., Ramage J.C., Bauer G., Stradling R.A., Lopez-Otero A. Effective masses in *n*- and *p*-type $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — *J. Phys. C*, 1980, v. 13, N 4, p. 561–569.
- [164] Lewis A.V., Nicholas R.J., Ramage J.C., Bauer G., Lopez-Otero A. Cyclotron resonance above and below the structural phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — *J. Phys. C*, 1980, v. 13, N 17, p. L443–445.
- [165] Bangert E. Band structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ in the C_{3v} -phase. — In: *Lect. Notes in Phys.*, 1982, v. 152, p. 216–220.

- [166] Antcliffe G.A., Parker S.G., Bate R.T. CW operation and nitric oxide spectroscopy using diode lasers of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — *Appl. Phys. Lett.*, 1972, v. 21, N 10, p. 505–507.
- [167] Antcliffe G.A., Chapman R.A. Diffused junction photovoltaic infrared detectors using $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ with $0.05 < x < 0.11$. — *Appl. Phys. Lett.*, 1975, v. 26, N 10, p. 576–577.
- [168] Murase K., Sugai S., Higuchi T., Takaoka S., Fukunaga T., Kawamura H. Band-gap and phase transformation in IV-VI semiconductors. — *Proc. 14th Int. Conf. Phys. Semicond. (Edinburgh, 1978)*. In: *Inst. Phys. Conf. Ser.* N 43, p. 437–440.
- [169] Лучицкий Р.М., Старик П.М. Экспериментальные особенности краевого поглощения кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ при фазовом переходе. — *ФТТ*, 1982, т. 24, в. 7, с. 2213–2215.
- [170] Bangert E., Bauer G., Fantner E.J., Pascher H. Magneto-optical investigations of phase-transition-induced band-structure changes of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — *Phys. Rev. B*, 1985, v. 31, N 12, p. 7958–7978.
- [171] Консин П.И. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны и электронных спектров сегнетоэлектриков-полупроводников типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. — *ФТТ*, 1982, т. 24, в. 5, с. 1321–1327.
- [172] Yusheng H., Grassie A.D.C. The electronic band structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloys. 2. Temperature dependence through the structural and band inversion transitions. — *J. Phys. F*, 1985, v. 15, N 2, p. 337–361.
- [173] Bauer G., Jantsch W., Bangert E. Band edge structure of ferroelectric IV-VI compounds. — In: *Festkorperprobleme*, 1983, v. 23, p. 27–48.
- [174] Бонч-Бруевич Б.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М., 1977.
- [175] Bate R.T. Electrical measurements of dielectric properties of IV-VI alloys. — *Ferroelectrics*, 1977, v. 17, N 1–2, p. 351–356.
- [176] Гришечкина С.П., Жоховец С.В., Шотов А.П. О сегнетоэлектрической природе фазового перехода в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. — *Кратк. сообщ. по физ.*, 1977, в. 6, с. 34–39.
- [177] Гришечкина С.П., Жоховец С.В., Шотов А.П. Сегнетоэлектрические константы твердых растворов свинец-германий-теллур. — *Кратк. сообщ. по физ.*, 1978, в. 10, с. 47–51.
- [178] Гришечкина С.П., Жоховец С.В., Шотов А.П. Сегнетоэлектрические константы узкощелевых полупроводников типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. — *ФТТ*, 1980, т. 22, в. 8, с. 2516–2518.

- [179] Гришечкина С.П., Жоховец С.В., Копыловский Б.Д., Шотов А.П. Влияние сегнетоэлектрического фазового перехода на электрические характеристики p - n -переходов в $Pb_{1-x}Ge_xTe$. — ФТП, 1978, т. 12, в. 6, с. 1132–1137.
- [180] Сандомирский В.Б., Халилов Ш.С., Ченский Е.В. p - n -переход в сегнетоэлектрическом полупроводнике. — ФТП, 1982, т. 16, в. 3, с. 440–446.
- [181] Jantsch W. Dielectric properties of $(Pb,Sn,Ge)Te$ — influence of defects. — In: Lect. Notes in Phys., 1982, v. 152, p. 226–237.
- [182] Bauer G., Burkhard H., Jantsch W., Unterleitner F., Lopez-Otero A., Schleussner G. Influence of free carriers and lattice defects on the TO-phonon softening in $PbTe$. — Proc. Int. Conf. on lattice dynamics (Paris, 1977), p. 669–672.
- [183] Jantsch W., Lopez-Otero A. Influence of lattice defects on the paraelectric behaviour of $PbTe$. — Proc. 13th Int. Conf. Phys. Semicond. (Rome, 1976), p. 487–490.
- [184] Suski T., Konczykowski M., Leszczynski M., Lesueur D., Dural J. Ferroelectric phase transition in electron irradiated $PbSnTe$ crystals. — J. Phys. C, 1982, v. 15, N 27, p. L953–L956.
- [185] Рычгорский В.В., Турлов А.В. Измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости в $Pb_{0.97}Ge_{0.03}Te$. — В сб.: Элементарные возбуждения в сегнетоэлектриках. Л., 1983, с. 47–48.
- [186] Акимов Б.А., Борщевский В.В., Брандт Н.Б., Пирогов Ю.А. Влияние примеси индия на диэлектрические и фотопроводящие свойства полупроводников-сегнетоэлектриков $Pb_{1-x}Sn_xTe$. — ФТТ, 1990, т. 32, в. 1, с. 273–275.
- [187] Маслов В.В., Барышников С.В., Казаков В.В., Драбкин И.А. Зависимость температуры фазового перехода в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ от давления и концентрации носителей. — В сб.: Элементарные возбуждения в сегнетоэлектриках. Л., 1983, с. 30–33.
- [188] Nikolic P.M. Solid solution of lead-germanium chalcogenide alloys and some of their optical properties. — J. Phys. D, 1969, v. 2, N 3, p. 383–388.
- [189] Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х. Исследование тройной взаимной системы $GeTe-PbSe \leftrightarrow GeSe-PbTe$. — Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1968, т. 4, в. 11, с. 1885–1889.
- [190] Случинская И.А. Электрические исследования фазовых переходов в четверных твердых растворах на основе халькогенидов свинца. — Дисс. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. М., 1989.

Приложение. Список основных публикаций, составивших основу докторской диссертации А. И. Лебедева.

A1. Абдуллин Х.А., Лебедев А.И. Влияние дефектов и примесей на рассеяние носителей вблизи фазового перехода в полупроводнике-сегнетоэлектрике $Pb_{1-x}Ge_xTe$. — ФТТ, 1983, т. 25, в. 12, с. 3571–3576.

A2. Абдуллин Х.А., Зломанов В.П., Лебедев А.И. Исследование особенностей рассеяния носителей в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ в окрестности фазового перехода. — Матер. VI Всес. симп. по полупроводн. с узкой запрещ. зоной и полумет. Львов, 1983, с. 217–218.

A3. Лебедев А.И., Абдуллин Х.А. Исследование электрических свойств $Pb_{1-x}Ge_xTe$ с примесью индия в области фазового перехода. — ФТП, 1984, т. 18, в. 4, с. 624–627.

A4. Абдуллин Х.А., Лебедев А.И. Спектры и кинетика примесной фотопроводимости легированных индием твердых растворов $Pb_{1-x}Ge_xTe$. — Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, в. 6, с. 272–274.

A5. Абдуллин Х.А., Лебедев А.И., Гаськов А.М., Демин В.Н., Зломанов В.П. Структурный фазовый переход в твердом растворе $PbTe_{1-x}S_x$. — Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 40, в. 6, с. 229–231.

A6. Абдуллин Х.А., Калинин Э.А., Лебедев А.И., Новоселова А.В. Получение и свойства узкозонных полупроводников-сегнетоэлектриков $Pb_{1-x}Ge_xTe$. — Электронная техника. Сер. 6. Материалы, 1985, в. 2(201), с. 58–61.

A7. Абдуллин Х.А., Лебедев А.И. Примесная фотопроводимость в твердом растворе $Pb_{1-x-y}Ge_xSn_yTe$, легированных индием. — ФТП, 1985, т. 19, в. 10, с. 1725–1730.

A8. Абдуллин Х.А., Зломанов В.П., Лебедев А.И. Примесная фотопроводимость и электрические свойства высокоомных образцов $Pb_{1-x-y}Ge_xSn_yTe(In)$. — Тез. докл. Междунар. совещ. по физ. узкозонных полупроводн. Москва, ФИАН, 1985, с. 30.

A9. Абдуллин Х.А., Гаськов А.М., Демин В.Н., Зломанов В.П., Лебедев А.И. Физико-химическое исследование и структурный фазовый переход в твердом растворе $Pb_{1-y}(Te_{1-x}S_x)_y$. — Тез. докл. Междунар. совещ. по физ. узкозонных полупроводн. Москва, ФИАН, 1985, с. 59.

A10. Lebedev A.I., Abdullin Kh.A. Impurity photoconductivity and electrical properties of $Pb_{1-x-y}Ge_xSn_yTe$ doped with indium. — Phys. Stat. Sol. (a), 1985, v. 91, N 1, p. 225–234.

A11. Абдуллин Х.А., Демин В.Н., Лебедев А.И. Рассеяние свободных носителей вблизи фазового перехода в твердом растворе $PbTe_{1-x}S_x$. — ФТТ, 1986, т. 28, в. 4, с. 1020–1025.

A12. Лебедев А.И., Абдуллин Х.А. О механизмах рассеяния электронов в халькогенидах свинца. — ФТП, 1986, т. 20, в. 8, с. 1423–1427.

A13. Козловский В.Ф., Лебедев А.И., Петров Ю.Е. Рентгеновские и электрические исследования фазового перехода в $Pb_{1-x}Ge_xSe$. — ФТТ, 1986, т. 28, в. 12, с. 3610–3615.

A14. Козловский В.Ф., Лебедев А.И., Петров Ю.Е. Рентгеноструктурные и электрические исследования фазового перехода в $Pb_{1-x}Ge_xSe$. — Тез. докл. XI Всес. конф. по физ. сегнетоэлектриков (Черновцы, 1987), т. 2, с. 83.

A15. Лебедев А.И., Случинская И.А. Фазовые переходы в твердом растворе $Pb_{1-x}Ge_xTe_{1-y}S_y$ с конкурирующим типом упорядочения нецентральных примесей (Ge, S). — Тез. докл. XI Всес. конф. по физ. сегнетоэлектриков (Черновцы, 1987), т. 2, с. 20.

A16. Лебедев А.И., Случинская И.А. Фазовые переходы в твердом растворе $Pb_{1-x}Ge_xTe_{1-y}S_y$, вызванные упорядочением нецентральных примесей (Ge, S). — Изв. АН СССР, сер. физ., 1987, т. 51, в. 10, с. 1683–1687.

A17. Лебедев А.И., Случинская И.А. О возможности появления фазы дипольного стекла в твердых растворах полупроводников группы A^4B^6 . — Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 46, в. 11, с. 425–427.

A18. Козловский В.Ф., Лебедев А.И. Рентгеновские исследования фазовых переходов в узкозонных полупроводниках группы A^4B^6 . — ФТТ, 1988, т. 30, в. 2, с. 531–535.

A19. Лебедев А.И., Случинская И.А. Состояние дипольного стекла в твердых растворах $PbGeTeSe$, составленных по разрезу $PbSe-GeTe$. — Вестник МГУ. Физ., астрон., 1988, т. 29, в. 6, с. 100–103.

A20. Вавилов В.С., Лебедев А.И., Случинская И.А. Электрические и оптические свойства полупроводниковых сегнетостекол. — Тез. докл. XI Всес. конф. по физ. полупроводн. (Кишинев, 1988), т. 2, с. 30–31.

A21. Vavilov V.S., Lebedev A.I., Sluchinskaya I.A. The electrical and optical properties of semiconducting dipolar glasses. — Proc. 19th Int. Conf. Phys. Semicond. (Warszawa, 1988), p. 1689–1692.

A22. Лебедев А.И. Структурные фазовые переходы в кристаллах с пространственной группой C_{3v}^5 . — Вестник МГУ. Физ., астрон., 1989, т. 30, в. 6, с. 68–71.

A23. Королева Е.Н., Лебедев А.И., Случинская И.А. Низкотемпературные фазовые переходы в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$. — Вестник МГУ. Физ., астрон., 1989, т. 30, в. 5, с. 83–85.

A24. Лебедев А.И., Случинская И.А. Фазовый переход в $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$. — Тез. докл. XII Всес. конф. по физ. сегнетоэлектриков (Ростов-на-Дону, 1989), т. 1, с. 48.

A25. Лебедев А.И., Случинская И.А. Структурный беспорядок и фазовый переход в $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$. — ФТТ, 1990, т. 32, в. 6, с. 1780–1784.

A26. Лебедев А.И., Случинская И.А. Новые аргументы в пользу нецентральности атомов олова в $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ и $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}S_y$. — ФТТ, 1992, т. 34, в. 5, с. 1491–1495.

A27. Лебедев А.И., Случинская И.А. Фазовый переход в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}S_y$. — Тез. докл. XIII конф. по физ. сегнетоэлектриков (Тверь, 1992), т. 2, с. 83.

A28. Акимов Б.А., Лебедев А.И., Рябова Л.И. Изменение зонной структуры в $PbTe_{1-x}S_x$ при фазовом переходе. — ФТТ, 1993, т. 35, в. 1, с. 169–172.

A29. Лебедев А.И., Случинская И.А. Влияние легирующих примесей на сегнетоэлектрические фазовые переходы в $PbTe_{1-x}S_x$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe$. — ФТТ,

1993, т. 35, в. 3, с. 629–635.

A30. Lebedev A.I., Sluchinskaya I.A. Unusual phase transitions in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ crystals induced by Sn off-center ions. — *Ferroelectrics*, 1993, v. 143, p. 91–98.

A31. Lebedev A.I., Sluchinskaya I.A. Ferroelectric phase transitions in IV-VI semiconductors associated with off-center ions. — 8th Int. Meeting on Ferroelectricity (Gaithersburg, USA, 1993), Abstract P3-190. Abstracts book, p. 332.

A32. Lebedev A.I., Sluchinskaya I.A. Glass-like behavior of electrical properties of quaternary solid solutions of IV-VI semiconductors with off-center ions near Curie temperature. — MRS Fall 1993 Meeting (Boston, USA, 1993), Abstract P8-15. Abstracts book, p. 123.

A33. Lebedev A.I., Sluchinskaya I.A. Low-temperature phase transitions in some quaternary solid solutions of IV-VI semiconductors. — *J. Alloys and Compounds*, 1994, v. 203, N 1–2, p. 51–54.

Рефераты и тексты ряда цитированных статей, а также статей, опубликованных в более позднее время, можно найти на сервере по адресу: http://scon155.phys.msu.ru/rus/impur_r.html