

- [5] Любченко А. В., Сальков Е. А., Сизов Ф. Ф. Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники. Киев, 1984. 254 с.  
 [6] Гавалешко Н. П., Горлей П. Н., Шендеровский В. А. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Киев, 1984. 287 с.  
 [7] Yamada N., Takeyama S., Sakaribara T., Goto T., Miura N. // Techn. Rept JSSP. 1985. V. A. N 1569.  
 [8] Galazka R. R. // J. Cryst. Growth. 1985. V. 72. N 1—2. P. 364—370.

Черновицкий государственный университет  
Черновцы

Поступило в Редакцию  
30 сентября 1988 г.  
В окончательной редакции  
5 апреля 1989 г.

УДК 537.224.6

Физика твердого тела, том 31, в. 8, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, N 8, 1989

## ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ НА АНОМАЛИЮ ТЕПЛОЕМКОСТИ GeTe В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Р. Х. Калимуллин, Д. Ф. Собиров, Я. Г. Гиршберг,  
Ю. С. Харionoвский, Г. С. Бушмарина

В работах [1, 2] обсуждался вклад в теплоемкость с сегнетоэлектрика, связанный с наличием структурных дефектов (искажением решетки вблизи дефекта). В обоих рассмотренных случаях — изолированных дефектов [1] и «квазиизолированных» [2] — эффект связан с тем, что поправка к свободной энергии  $\delta F$  содержит корреляционную длину  $r_c \sim (T - T_c)^{-1/2}$ , где  $T_c$  — температура фазового перехода. Это обстоятельство приводит к поправке к теплоемкости

$$\Delta c \sim (Nr_c^3) \sim N/(T - T_c)^{3/2}, \quad (1)$$

где  $N$  — концентрация дефектов. Соотношение (1) экспериментально не получило удовлетворительного подтверждения [3].

Мы обращаем внимание на иной механизм возрастания теплоемкости в области перехода, существенный в сегнетоэлектрике—полупроводнике и целиком обусловленный электронами проводимости. Если учесть дебаевскую экранировку кулоновского потенциала, то электронный вклад в свободную энергию

$$\delta F = e^2 n / \varepsilon_0 r_D = 2 \sqrt{\pi} n^{3/2} e^3 / \varepsilon_0^{3/2} \sqrt{T}, \quad (2)$$

где  $r_D = (\varepsilon_0 k T / 4 \pi n e^2)^{1/2}$  — дебаевский радиус экранирования,  $n$  — концентрация носителей,  $\varepsilon_0$  — статическая проницаемость. В сегнетоэлектрике  $\varepsilon_0 = C_K / (T - T_c)$ , поэтому

$$\Delta c = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \delta F = \frac{3 \sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{T_c}{T - T_c} \right)^{1/2} \left( \frac{n e^2}{C_K} \right)^{3/2}, \quad (3)$$

где  $C_K$  — постоянная Кюри—Вейсса.

Таким образом, в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода электронный вклад в теплоемкость пропорционален  $n^{3/2}$ , а его температурная зависимость при  $T \rightarrow T_c$  имеет полюсный характер. Этот результат может быть проверен экспериментально.

Наиболее подходящими объектами исследований являются сегнетоэлектрики семейства  $A^4B^6$ , в частности GeTe, обладающий высокой концентрацией носителей [4, 5], которая может быть значительно понижена введением легирующих добавок [6—7]. GeTe испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход при 630—700 К, сопровождающийся аномалиями электрических и тепловых параметров.

Нами исследованы аномалии теплоемкости в области фазового перехода кристаллических и керамических составов GeTe с различной концентрацией носителей. Температурная зависимость теплоемкости определялась динамическим методом, основанным на методике дифференциального термического анализа. В одинаковые ячейки в массивном медном блоке засыпались порошки GeTe с большой и малой концентрацией носителей, а также эталона — плавленого кварца. С помощью ЭВМ производились медленный линейный нагрев и контроль температуры блока и ячеек и

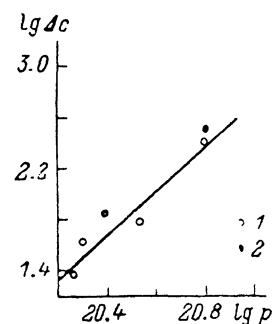
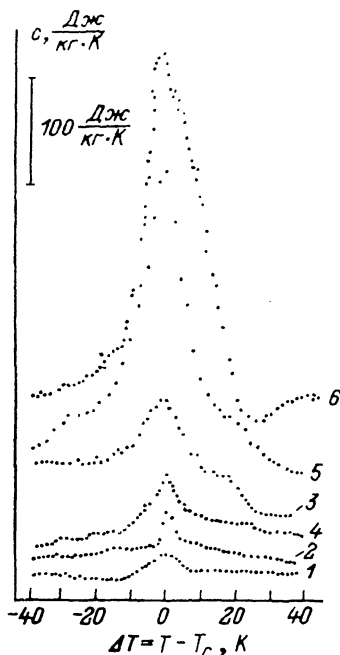


Рис. 2. Зависимость  $\Delta c$  от концентрации носителей в GeTe.

1 — керамика, 2 — кристалл.

Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости GeTe с различной концентрацией носителей.

определялась  $c(T)$  исследуемых порошков. Установка позволяет производить измерения с порошками массой  $200 \div 450$  мг в широком температурном интервале. Правильность измерений проверялась на GeTe с  $p = 6.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Результаты согласуются с данными [5, 8, 9] для кристаллов с близкой концентрацией носителей. Исследования проведены на керамических и кристаллических образцах GeTe с концентрацией дырок  $p = (1.8 \div 6.3) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Понижение концентрации при этом достигнуто введением компенсирующей примеси путем отжига кристаллов в парах кад-

Основные параметры исследованных составов GeTe

№ образца	T, К	$p \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	№ образца	T, К	$p \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$
1	666	1.8	4	666	3.3
2	666	2.0	5	666	6.0
3	638*	2.4	6	658*	6.3

Примечание: \* — кристалл, остальные — керамика.

мия. Результаты приведены на рис. 1, где для удобства по оси теплоемкости графики несколько сдвинуты относительно друг друга с сохранением масштаба, но теплоемкость всех образцов вдали от перехода приблизительно одинакова,  $155 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ . Основные параметры образцов приведены в таблице.

Известно [5], что после ряда циклов нагрева до фазового перехода и охлаждения параметры образцов стабилизируются. Результаты нашей работы также получены после аналогичной обработки составов. Данные

показывают, что с увеличением концентрации носителей происходит заметный рост аномальной добавки  $\Delta c$  в области фазового перехода.

Зависимость  $\Delta c$  от концентрации носителей  $p$  в логарифмическом масштабе изображена на рис. 2. Она укладывается в степенную зависимость от концентрации с показателем  $1.8 \pm 0.4$ . Мы полагаем, что наблюдаемое нами явление не связано с дефектами в кристаллах [1, 2]. Хотя в данной работе дефектность кристаллов не определялась, трудно предположить, что дефектность керамики и дефектность кристалла будут одного порядка. С другой стороны, введение примеси кадмия, безусловно увеличивая  $N$ , понижает концентрацию носителей. При этом вклад в теплоемкость в области перехода не увеличивается, как следует из [1, 2], а понижается в результате уменьшения  $p$ . И наконец, в соответствии с [1, 2] в этом случае следовало бы ожидать  $\Delta c \sim N$ , в то время как в настоящей работе  $\Delta c \sim \sim p^{1.8 \pm 0.4}$ , что согласуется с выражением (3), соответствующим электронному вкладу в теплоемкость.

В заключение авторы благодарят Э. В. Бурсиана, И. А. Драбкина и О. Е. Квятковского за обсуждение работы и полезные замечания.

#### Список литературы

- [1] Леванюк А. П., Осипов В. В., Сигов А. С., Собенин А. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 1. С. 345—368.
- [2] Лебедев М. И., Леванюк А. П., Морозов А. И., Сигов А. С. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 2975—2978.
- [3] Федорихин В. А., Тараскин С. А., Струков Б. А., Сорокина Е. А. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 12. С. 3544—3548.
- [4] Грузинов Б. Ф., Константинов П. П., Мойжес Б. Я., Равич Ю. И., Сысоева Л. М. // ФТП. 1976. Т. 10. № 3. С. 49—53.
- [5] Коржуев М. А. Теллурид германия и его физические свойства. М.: Наука, 1986.
- [6] Бушмарина Г. С., Жукова Т. Б., Лев Е. Я., Сысоева Л. М. // ФТП. 1977. Т. 11. № 3. С. 467—475.
- [7] Абрикосов Н. Х., Карпинский О. Г., Макалатия Т. Ш., Шелимова Л. Е. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1981. Т. 17. № 12. С. 2168—2175.
- [8] Меджидов Р. А., Расулов С. М. // ТВТ. 1876. Т. 14. № 3. С. 654—656.
- [9] Абрикосов Н. Х., Коржуев М. А., Деменский Г. К., Теплов О. Е. // Электрон. техника, сер. 6. Материалы. 1984. № 10. С. 40—43.

Ленинградский государственный  
педагогический институт им. А. И. Герцена  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
7 апреля 1989 г.