

УДК 537.311

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФАЗ С НЕСОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ В ПОЛУПРОВОДНИКЕ

Р. Ф. Мамин, Г. Б. Тейтельбаум

Рассматриваются особенности образования несоразмерной фазы в полупроводнике. Показано, что все параметры несоразмерной фазы существенно зависят от числа электронов в ловушках. Указывается на возможность изменения температурного интервала существования несоразмерной фазы, вплоть до полного его исчезновения, при помощи внешнего освещения.

В последние годы постоянно усиливается интерес к фазовым переходам в сегнетоэлектриках с образованием несоразмерных фаз [1, 2], т. е. структур с периодами, не кратными периоду основной структуры. В связи с этим весьма заманчиво разработать способ управления параметрами несоразмерной фазы при помощи внешних воздействий. Такая нетривиальная возможность, связанная с фотовозбуждением, возникает в случае, когда сегнетоэлектрик обладает полупроводниковыми свойствами. Для того чтобы ее обсудить, необходимо выяснить, каким образом в характерные для несоразмерной фазы величины входят параметры электронной системы и к каким изменениям фазовых диаграмм они приводят. Это и является основной целью настоящей работы. Заметим, что выполненный анализ может быть легко обобщен на случай магнитных несоразмерных структур в полупроводниках.

Свойства фазовых переходов в полупроводниках во многом определяются взаимным влиянием электронной и решеточной подсистем. В области фазового перехода электронная теплоемкость становится соизмеримой с аномальной частью решеточной теплоемкости кристалла [3]. Это делает необходимым учет вклада электронной подсистемы в разложение термодинамического потенциала кристалла по двухкомпонентному параметру порядка  $\eta$ ,  $\xi$ . Как будет показано ниже, это приводит к ряду новых эффектов, существенно характеризующих поведение сегнетоэлектриков — полупроводников в области несоразмерной фазы.

Для электронной системы примем монополярную модель с одним типом уровней прилипания (ловушек), заполнение которых происходит путем обмена электронами с зоной проводимости, отделенной энергетическим интервалом  $u_1$  (рис. 1;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны). Рассмотрим возникновение несоразмерной фазы в такой системе при наличии в термодинамическом потенциале градиентного инварианта Лифшица [1, 2, 4]. Вблизи точки образования несоразмерной фазы полный термодинамический потенциал можно записать следующим образом [1, 3]:

$$\Phi = \int \bar{\Phi} dx / \int dx, \quad \bar{\Phi} = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} (\eta^2 + \xi^2) + \frac{\beta}{4} (\eta^2 + \xi^2)^2 + \frac{\beta'}{4} [(\eta^2 - \xi^2)^2 - (2\eta\xi)^2] + \delta (\eta'_x \xi - \eta \xi'_x) + \frac{\delta}{2} (\eta'^2_x + \xi'^2_x) + m\bar{E}_g(\eta, \xi), \quad (1)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\delta$  — известные коэффициенты разложения Гинзбурга — Ландау ( $\alpha = \alpha' (T - T_C)$ ,  $T_C$  — температура Кюри);  $m$  — концентрация

неравновесных электронов в ловушках, обусловленная фотопроцессами,  $\tilde{E}_g$  — ширина запрещенной зоны с точностью до энергий уровней прилипания ( $\tilde{E}_g = E_g - u_1 - u_2$ ) [3]. Член  $m\tilde{E}_g$  включает в себя изменение термодинамического потенциала электронной подсистемы за счет электрон-фононного взаимодействия. Полагая, что  $\tilde{E}_g$  инвариантна по отношению к тем же преобразованиям симметрии, что и решеточная подсистема, разложим ее

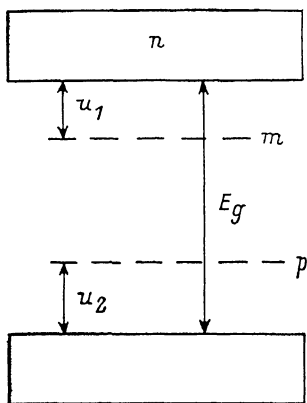


Рис. 1. Зонная схема сегнетоэлектрика — полупроводника.

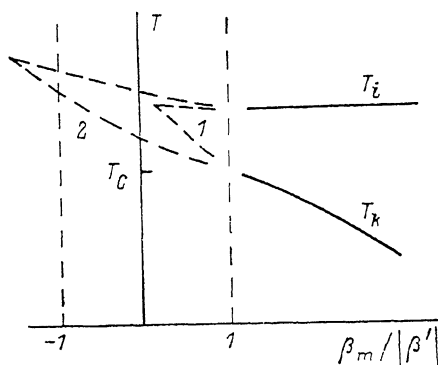


Рис. 2. Зависимость области существования несоразмерной фазы от параметра  $\beta_m$ .

1, 2 — выполнение условия (17) для  $\beta_m > 0$  и  $\beta_m < 0$  соответственно.

в ряд по соответствующим компонентам параметра порядка и их производным

$$\tilde{E}_g(\eta, \xi) = \tilde{E}_{g0} + \frac{a}{2}(\eta^2 + \xi^2) + \frac{b}{4}(\eta^2 + \xi^2)^2 + \frac{b'}{4}[(\eta^2 - \xi^2)^2 - (2\eta\xi)^2] + c(\eta'_x\xi - \eta\xi'_x) + \frac{d}{2}(\eta'^2_x + \xi'^2_x), \quad (2)$$

где  $a, b, b', c, d$  — коэффициенты разложения электронной энергии, которые определяются электрон-фононным взаимодействием. Подставив (2) в (1) и перейдя к новым переменным  $\eta = \rho \cos \varphi$ ,  $\xi = \rho \sin \varphi$ , получим

$$\Phi = \Phi'_0 + \frac{\alpha_m}{2}\rho^2 + \frac{\beta_m}{4}\rho^4 \cos 4\varphi - \sigma_m \rho^2 \varphi'_x + \frac{\delta_m}{2}(\rho^2 \varphi'^2_x - \rho'^2_x), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Phi'_0 &= \Phi_0 + \tilde{E}_{g0}m, & \alpha_m &= a + am, & \beta_m &= \beta + bm, \\ \beta'_m &= \beta' + b'm, & \sigma_m &= \sigma + cm, & \delta_m &= \delta + dm. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, неравновесные электроны существенно перенормируют все коэффициенты в разложение термодинамического потенциала по параметру порядка. В приближении, что концентрация электронов на уровнях прилипания не зависит от параметра порядка, рассмотрим, как войдет эта перенормировка в известные решения для несоразмерной фазы [1, 2, 4]. В изотропном пределе ( $\beta'_m = 0$ ) имеется гармоническое решение (здесь и далее используем приближение постоянной амплитуды  $\rho'_x = 0$ )

$$\varphi = k_0 x, \quad \rho_0^2 = \frac{\alpha_{0m} - \alpha_m}{\beta_m}, \quad \Phi = \Phi'_0 - \frac{(\alpha_{0m} - \alpha_m)^2}{4\beta_m}, \quad k_0 = \frac{\sigma_m}{\delta_m}, \quad \alpha_{0m} = \frac{\sigma_m^2}{\delta_m}. \quad (5)$$

Оно справедливо вблизи перехода исходная—несоразмерная фаза. Температура  $T_k$  этого перехода определяется из соотношения  $\alpha_m = \alpha_{0m}$  и равна

$$T_k = T_c + \frac{1}{\alpha'} \left( \frac{\sigma + cm}{\delta + dm} - am \right). \quad (6)$$

В случае, когда  $\beta_m \neq 0$  получается нелинейная модулированная структура

$$\varphi = \frac{1}{2} \operatorname{am}(2qx, x), \quad q^2 = \frac{2\beta'_m \rho^2}{\delta_m x^2},$$

$$\Phi = \frac{\alpha_m}{2} \rho^2 + \frac{\beta_m + |\beta'_m|}{4} \rho^4 + \frac{|\beta'_m| \rho^4}{2x^2 K(x)} (2E(x) - K(x)) - \frac{\pi \alpha_m \rho^3}{2x K(x)} \sqrt{\frac{|\beta'_m|}{\delta_m}}, \quad (7)$$

где  $\operatorname{am}(x, x)$  — эллиптическая функция Якоби;  $K(x)$ ,  $E(x)$  — эллиптические интегралы первого и второго рода. Постоянная интегрирования  $x$  и амплитуда параметра порядка  $\rho$  задаются дополнительными уравнениями, полученными путем минимизации термодинамического потенциала

$$E^2(x)/x^2 = \pi^2 c_m^2 \rho^2 / 4\beta'_m \delta_m, \quad (8)$$

$$\alpha_m = \frac{\pi^2 \alpha_{0m}}{4E^2(x)} \left[ 2 - x^2 \left( \frac{\beta_m}{|\beta'_m|} + 1 \right) - \frac{E(x)}{K(x)} \right]. \quad (9)$$

Выражения (7)–(9) описывают несоразмерную фазу на всей области ее существования. Как показывает подробный анализ этого решения [1, 2], несоразмерная фаза по-прежнему возникает при температуре  $T_c$  (6) и вблизи нее амплитуду параметра порядка  $\rho$  по-прежнему можно описывать выражением (5). Температура перехода несоразмерная—соразмерная фаза определяется из равенства соответствующих термодинамических потенциалов

$$T_k = T_c - \frac{\pi^2}{4} \frac{\alpha_{0m}}{\alpha'} \left( \frac{\beta + bm}{|\beta' + b'm|} - 1 \right) \left( 1 + \frac{|\beta'_m|}{\beta_m \ln(\beta_m/|\beta'_m|)} \right) - \operatorname{am}. \quad (10)$$

Из (5) и (10) определяем температурный интервал существования несоразмерной фазы

$$\Delta T_{\text{ноф}} = \frac{\alpha_{0m}}{\alpha'} \left[ \frac{\pi^2}{4} \left( \frac{\beta_m}{|\beta'_m|} - 1 \right) \left( 1 + \frac{|\beta'_m|}{\beta_m \ln(\beta_m/|\beta'_m|)} \right) - 1 \right]. \quad (11)$$

Решение для  $\varphi$  и  $\rho$  в соразмерной фазе имеет вид

$$\rho^2 = -\frac{\alpha_m}{2\beta'_m}, \quad \cos 4\varphi = -1, \quad \Phi = -\frac{\alpha_m^2 (\beta_m + |\beta'_m|)}{4\beta_m^2}. \quad (12)$$

Полученные результаты отвечают условию  $\beta_m > |\beta'_m|$ . Интересно рассмотреть случай, когда  $\beta_m < |\beta'_m|$  (а также  $\beta_m < 0$ ). Тогда в термодинамическом потенциале (3) нужно учитывать инварианты шестой степени [2]  $\gamma_m \rho^6/6$ . Поскольку мы добавили инвариант, не зависящий от  $\varphi$ , решение (7) не изменится. Только вместо выражения (9) имеем

$$\alpha_m = \frac{\pi^2 \alpha_{0m}}{4E^2(x)} \left( 2 - x^2 \left( \frac{\beta_m}{|\beta'_m|} + 1 \right) - \frac{E(x)}{K(x)} - \frac{\tilde{\gamma} x^2}{E^2(x)} \right), \quad \tilde{\gamma} = \frac{\pi^2 \alpha_{0m} \gamma_m}{4\beta_m^2}. \quad (13)$$

При  $\beta_m < 0$  переход из исходной в несоразмерную фазу является переходом первого рода и происходит при  $\alpha_m = \alpha_{0m}$

$$\alpha'_{0m} = \frac{\pi^2 \alpha_{0m}}{4} \left( \frac{1}{K(x) E(x)} + \frac{\tilde{\gamma} x^4}{3E^4(x)} \right). \quad (14)$$

При больших  $\tilde{\gamma}$  в первом приближении по  $x$  получаем

$$\alpha'_{0m} = \alpha_{0m} + 33\beta_m^2/4\gamma_m. \quad (15)$$

Из (13) при  $x \rightarrow 1$  получим

$$\alpha_{fm} = -\frac{\pi^2 \alpha_{0m}}{4} \left( \frac{\beta_m}{|\beta'_m|} - 1 + \frac{\pi^2 \alpha_{0m} \gamma_m}{4\beta_m^2} \right). \quad (16)$$

Это выражение характеризует температуру  $\alpha_m = \alpha_{fm}$ , при которой происходит переход несоразмерная—соразмерная фаза. Однако несоразмерная фаза может вообще не наблюдаться, если

$$\alpha_m < \frac{(|\beta'_m| - \beta_m)^2}{4\gamma_m} \quad (\beta_m > 0), \quad \alpha'_{0m} < \frac{(|\beta'_m| - \beta_m)^2}{4\gamma_m} \quad (\beta_m < 0). \quad (17)$$

Следовательно, изменяя, например, параметр  $\beta_m$  путем изменения концентрации неравновесных носителей  $m$ , можно инициировать как появление, так и исчезновение области несоразмерной фазы в образце. Зависимость границ существования несоразмерной фазы от параметра  $\beta_m$  показана на рис. 2. Заметим, что неравновесную электронную систему можно создавать как накачивая электроны из валентной зоны через зону проводимости при освещении белым светом, так и опустошая ловушки специально подобранным лазерным освещением. Таким образом, эффективная величина  $m$  может быть и положительной, и отрицательной.

Покажем, как можно учесть зависимость концентрации электронов на уровнях прилипания от параметра порядка. Для простоты учтем в разложении (2) энергии электронной системы по параметру порядка только два первых члена

$$\tilde{E}_g = \tilde{E}_{g0} + (a/2) \rho^2. \quad (18)$$

Аналогичным образом будет зависеть и энергия  $u_1$  (рис. 1)

$$u_1 = u_{10} + (\tilde{a}/2) \rho^2, \quad \tilde{a} = au_{10}/\tilde{E}_{g0}, \quad (19)$$

что меняет вероятность теплового заброса при фазовом переходе  $\sim \exp(-(u_{10} + \tilde{a}\rho^2/2)/T)$ . Соответственно меняется и концентрация электронов на уровне прилипания

$$m \approx m_0 (1 + (g\tilde{a}/2) \rho^2), \quad (20)$$

где  $m_0$  — концентрация неравновесных электронов в ловушках в исходной фазе, пропорциональная интенсивности внешнего освещения;  $g$  — коэффициент разложения  $\tilde{a}\rho^2$  по малой величине ( $g > 0$ ). Учет выражений (18)—(20) в термодинамическом потенциале (1) приводит к перенормировке коэффициентов

$$\alpha_{m_0} = \alpha + am_0, \quad \beta_{m_0} = \beta + ga\tilde{a}m_0, \quad (21)$$

где  $ga\tilde{a} > 0$ . Согласно (21), данный механизм приводит к дополнительной перенормировке коэффициента  $\beta$  с существенно положительным коэффициентом и к уже описанному (4) сдвигу точки Кюри

$$T_{Cm}^* = T_C - a(m_0/a'). \quad (22)$$

Величина этих эффектов определяется величиной и знаком константы  $a$ , которая может быть определена из (18) путем исследования аномалий температурного коэффициента  $(\partial E_g/\partial T)_p$  в области фазового перехода. Зная зависимость амплитуды параметра порядка от температуры (5), получаем

$$\Delta \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial E_g}{\partial T} - \frac{\partial E_{g0}}{\partial T} = -a \frac{a'}{\beta} \equiv -a \frac{\Delta C_T}{T_C a'}. \quad (23)$$

Здесь  $\Delta C_T$  — скачок теплоемкости.

Примером кристалла, в котором должны реализовываться особенности несоразмерной фазы в полупроводнике, является прустит ( $Ag_3AsS_3$ ). В нем наблюдается несоразмерная фаза в интервале температур 49—60 К [5], а также фазовый переход в сегнетофазу при 30 К [6]. Следует только учесть, что несоразмерная фаза в прустите описывается трехкомпонентным параметром порядка [7], однако и в этом случае остаются справедливыми выражения (18) и (23). Фотоактивные свойства сегнетоэлектрического фазового перехода хорошо известны [8, 9]. В работе [9] были измерены аномалия при сегнетоэлектрическом фазовом переходе (откуда определена константа  $a$  для него) и скачок температурного коэффициента в области несоразмерной фазы  $\Delta(\partial E_g/\partial T)_p = 0.03$  эВ·К<sup>-1</sup>, из которого, согласно (23), можно определить константу  $a$  для несоразмерной фазы. Так как скачок  $\Delta(\partial E_g/\partial T)_p$  наблюдается и является большим, следует ожидать, что несоразмерная фаза в прустите будет существенно зависеть от состояния электронной системы.

Таким образом, нами установлена возможность изменения характеристик несоразмерной фазы в зависимости от концентрации неравновесных электронов в ловушках, которую можно изменять освещением. При этом существенно, что можно расширять и сужать область существования несоразмерной фазы. Это говорит о целесообразности исследования особенностей несоразмерной фазы в полупроводниках при наличии внешнего освещения.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Леванюк А. П., Санников Д. Г. ФТТ, 1976, т. 18, № 2, с. 423—428.
- [2] Головки В. А. ФТТ, 1980, т. 22, № 10, с. 2960—2968.
- [3] Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики—полупроводники. М.: Наука, 1976.
- [4] Дзялошинский И. Е. ЖЭТФ, 1964, т. 47, № 3, с. 992—1001.
- [5] Алексеева З. М., Бондарь А. В., Вигнин В. С. и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1987, т. 51, № 12, с. 2166—2171.
- [6] Абдижамалов Б. А., Иванов В. И., Шехтман В. Ш., Шмытько И. М. ФТТ, 1978, т. 20, № 10, с. 2963—2968.
- [7] Покровский В. Л., Прядко Л. П. ФТТ, 1987, т. 29, № 5, с. 1492—1496.
- [8] Шмытько И. М., Шехтман В. Ш., Иванов В. И., Хасанов С. С. Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, № 9, с. 425—428.
- [9] Байса Д. Ф., Колендрицкий Д. Д., Мальцев С. В. ФТТ, 1986, т. 28, № 2, с. 358—362.

Казанский физико-технический институт  
КФ АН СССР  
Казань

Поступило в Редакцию  
5 апреля 1988 г.